

**STANNYL- UND
BORYL-PHOSPHIN-METALL-CARBONYLE**

SZE Siu Ning
—

1975
—



Digitized by the Internet Archive
in 2026

STANNYL- UND BORYL-PHOSPHIN-METALL-CARBONYLE

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

S Z E Siu Ning

aus

Hong Kong

1974



1. Berichterstatter: Prof.Dr. H. Nöth

2. Berichterstatter: Prof.Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 1975

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1971
bis November 1974 im Institut für Anorganische Chemie
der Universität München unter Leitung von

Herrn Professor Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Für die Themenstellung und die Anleitung zum selbständigen Arbeiten sei an dieser Stelle meinem Mentor

Herrn Prof. Dr. Heinrich N ö t h

aufrichtig gedankt.

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst danke ich für die Gewährung eines Stipendiums.

Zum Gelingen der Arbeit trugen Kollegen und Angestellte des Instituts bei. Fräulein Teresa Jontczak bestimmte osmotisch Molekulargewichte. Frau D.Ewald und Herr Dr.H.Bachhuber nahmen die Massenspektren auf und Frau G.Hanatschek die IR-Spektren. Frau L.Moser und Herr K.Schönauer führten die Elementaranalysen durch. Fräulein G.Bienlein, Herr A.Türk, Herr Dipl.-Chem. T.H.Weinmaier, Herr Dipl.-Chem. K.Blanck, Herr Dr. G. Schmidt-Sudhoff, Herr Dr. B. Wrackmeyer, Herr Dipl.-Chem. R.Götze und Herr Dipl.-Chem.H.Fußstetter registrierten die NMR-Spektren. Herr A.Ochs und Herr H.Lenke leisteten die Glasbläserarbeiten. Ihnen allen gilt mein herzlicher Dank.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1	Literaturübersicht und Aufgabenstellung	1
1.1	Monomere Phosphinoborane als Liganden	1
1.2	Metall-Bor-Wechselwirkung	2
1.3	Mögliche Darstellung von Borylphosphin-carbonyl-metallen	3
2	Beschreibung der Ergebnisse	5
2.1	Stannylphosphin-pentacarbonyl-Verbindungen des Chrms, Molybdäns und Wolframs	5
2.1.1	Trimethylstannyl- und Methylhalogenstannyl- diphenylphosphin-metall-carbonyle	5
2.1.2	Eigenschaften der Trimethylstannyl- und Methyl- halogenstannyl-diphenylphosphin-metall-carbonyle .	9
2.1.3	Spektroskopische Untersuchungen	9
	Infrarot-Spektren	9
	Kernresonanzspektren	13
2.2	Borylphosphinhaltige Komplexe	15
2.2.1	Borylphosphine: Darstellung und Eigenschaften	15
2.2.2	Borylphosphin-carbonyl-Komplexe des Chrms, Molybdäns und Wolframs	16
	a. Verdrängung von Acetonitril	17
	b. Thermische Methode	17
	c. Substitutionsreaktion am Liganden	18
2.2.3	Eigenschaften der Borylphosphin-metall-Komplexe ..	19
2.2.4	Spektroskopische Untersuchungen	20
	Infrarot-Spektren	20
	Kernresonanz-Spektren	21
	Massenspektren	24
2.2.5	$\{B(PEt_2)_3\}_2$ als Ligand	25

3	Beschreibung der Versuche	35
3.1	Allgemeines	35
3.2	Ausgangsmaterialien	35
3.3	Stannylphosphin-Komplexe	36
3.3.1	Pentacarbonyl-trimethylstannyldiphenylphosphin-Komplexe des Chroms und Wolframs	36
3.3.2	Pentacarbonyl-trimethylstannyldiphenylphosphin-molybdän(0)	36
3.3.3	Darstellung von $(CO)_5M \cdot PPh_2SnMe_2Cl$ ($M=Cr, Mo, W$) ..	36
3.3.4	Darstellung von $(CO)_5M \cdot PPh_2SnMe_2Br$ ($M=Cr, Mo, W$) ..	37
3.3.5	Darstellung von $(CO)_5M \cdot PPh_2 \cdot SnMeBr_2$ ($M=Cr, Mo, W$) ..	37
3.4	Diphenylphosphin-Komplexe	37
3.4.1	Darstellung von Pentacarbonyl-diphenylphosphin-wolfram(0)	37
3.4.2	Darstellung von $(CO)_4M(PPh_2H)_2$ ($M=Cr, Mo, W$)	37
	Metallcarbonyl-Komplexe: Darstellung mittels der "thermischen Methode"	38
3.5	Borylphosphine	39
3.5.1	Darstellung von $Ph_2P \cdot B(NMe_2)_2$	39
3.5.2	Darstellung von $(Ph_2P)_2BNEt_2$	40
3.5.3	Darstellung von $\{B(PEt_2)_3\}_2$	40
3.5.4	Versuch zur Darstellung von $(Ph_2P)_2B_2(NMe_2)_2$	40
3.6	Aminoborylphosphin-Komplexe	41
3.6.1	Pentacarbonyl-bis(dimethylamino)boryl-diphenylphosphin-chrom(0) ..	41
3.6.2	Pentacarbonyl-bis(dimethylamino)boryl-diphenylphosphin-(molybdän(0)	41
3.6.3	Pentacarbonyl-bis(dimethylamino)boryl-diphenylphosphin-wolfram(0)	41

3.6.4	P,P'-Diäthylamino-bis(diäthylphosphino)boran- bis(pentacarbonyl-chrom(0))	42
3.6.5	Tetracarbonyl-diäthylaminoboryl-bis(diphenyl- phosphin)- und Tetracarbonyl-bis(dimethylamino)-bis(diphenyl- phosphino)-dibor-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs	42
3.7	$\{B(PEt_2)_3\}_2$ -haltige Komplexe	43
3.7.1	Umsetzung von $\{B(PEt_2)_3\}_2$ mit $(CO)_4Mo(nor-C_7H_8)$..	43
3.7.2	Umsetzung von $\{B(PEt_2)_3\}_2$ mit $(CO)_5Mo(C_7H_8)$	43
4.	Zusammenfassung	44
5.	Literaturverzeichnis	46

Verwendete Abkürzungen

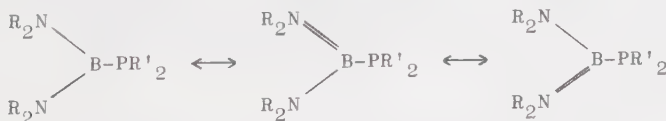
n-Bu	n-Butyl	ber.	berechnet
Et	Äthyl	gef.	gefunden
L	Ligand	δ	chemische Verschiebung
Lsm	Lösungsmittel	HV	Hochvakuum
M	Metall	MO	Molekular Orbital
Me	Methyl	PE	Photoelektron(Spektroskopie)
Ph	Phenyl	Schmp.	Schmelzpunkt
R	Alkyl oder Aryl	Sdp.	Siedepunkt
THF	Tetrahydrofuran	μ	magnetischer Kernmoment
X	Halogen	VB	"Valence Bond"
AAS	Atomabsorptions- Spektrometrie	ZT	Zimmertemperatur

1. Literaturübersicht und Aufgabenstellung

Bor-Phosphor-Verbindungen sind seit der Darstellung des Borphosphids¹⁾, BP, durch Besson im Jahre 1891 bekannt. Mit der Chemie des Borphosphids, der Phosphin-Borane und der Phosphinoborane befassen sich eine Reihe von Übersichtsartikeln^{2,3)}. Unter diesen Verbindungen fanden die oligomeren und polymeren Phosphino-Borane $\{R_2PBH_2\}_n$ wegen ihrer chemischen hydrolytischen und oxydativen Stabilität besonderes Interesse, zumal auch Produkte mit plastischen Eigenschaften dargestellt werden konnten^{4,5)}. 1964 wurden erstmals mit den Amino-phosphino-borane^{6,7)} monomere Bor-Phosphor-Verbindungen des Typs $B(NR_2)_{3-n}(PR'_2)_n$ ($n = 1, 2$) beschrieben, die sehr sauerstoffempfindlich sind und rasch hydrolysieren. Ihre Chemie zeigt, daß sie bereit sind, als σ -Phosphor-Donatoren zu fungieren. Allerdings bricht dabei in den meisten Fällen die B-P-Bindung auf. Durch Wahl eines geeigneten Koordinationspartners könnte die B-P-Spaltung unterbunden werden. Bisher gibt es allerdings fast noch keine Komplexe dieser Art⁸⁾. Obschon die Literatur eine Unzahl von Phosphin- und Metallorganylphosphin-Komplexen beschreibt⁹⁾, könnten borylsubstituierte Phosphin-Komplexe eine Reihe interessanter Informationen liefern.

1.1 Monomere Phosphinoborane als Liganden

Nach bisher vorliegenden Untersuchungen wird die Oligomerisierung von Phosphinoboranen nur dann unterbunden, wenn das Akzeptorpotential des Bors durch Erhöhung der Elektronendichte am Boratom hinreichend reduziert ist. Dies gelingt durch Einführung von Aminogruppen an das Boratom. Gemäß den VB-Grenzstrukturen

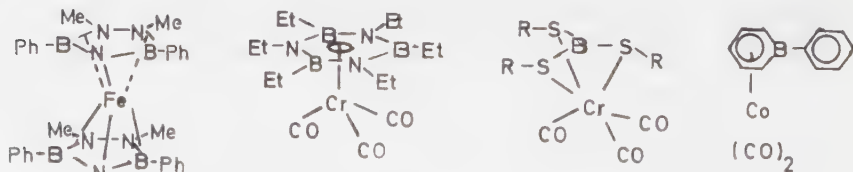


trägt hierzu die Rückbindung zwischen den Stickstoffatomen und dem Boratom bei, während das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms, wenn überhaupt, so sicher nur mit einem sehr geringen Anteil eine BP- π -Rückbindung aufbaut. ¹¹B-, ¹⁴N- und ³¹P-NMR-Spektren belegen diese Auffassung¹⁰⁾. PE-spektroskopische

und strukturelle Untersuchungen stehen noch aus. Hieraus folgt, daß der Phosphor mit seinem freien Elektronenpaar für die Ausbildung einer koordinativen Metall-Phosphor-Bindung zur Verfügung steht. Dabei sollte seine Basizität etwa zwischen der von Triorganylphosphinen und Alkalimetall-diorganylphosphiden liegen, da das Bor elektropositiver als der Kohlenstoff ist und die NMR-Elektro negativität der $(R_2N)_2B$ -Gruppe besonders gering ist¹¹⁾. Dementsprechend erwartet man eine verstärkte σ -Donorwirkung und eine reduzierte π -Akzeptorfunktion des Phosphors. Der "Weichheit" dieses Phosphors entsprechend bieten sich Metallcarbonylreste als geeignete Bindungspartner an, und an der Änderung der CO-Frequenzen sollten sich die σ/π -Funktionen des borylierten Phosphins ablesen lassen.

1.2 Metall-Bor-Wechselwirkung

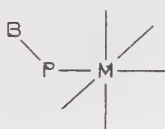
In der Koordinationschemie des Bors beanspruchten und beanspruchen die Metallocarborane und die Metalloborane seit geraumer Zeit^{12,13)} großes Interesse; sie eröffneten neue bindungstheoretische Aspekte und erlaubten das Studium komplexer molekularer Polyedersysteme. In jüngster Zeit entdeckte man aber auch die Lewis-Base Eigenschaften einfacher und cyclischer Borane, nachdem früher diese vor allem für Lewis-Säure angesehen wurden. Einige Beispiele hierfür sind Bis(2,5-diphenyl-3,4-dimethyl-cyclo-1,3,4-triaza-2,5-diboryl)Eisen(II)¹⁴⁾, $(EtBNet)_3Cr(CO)_3$ ¹⁵⁾, $B(SMe)_5Cr(CO)_3$ ¹⁶⁾ oder Dicarbonyl(1-Phenylborinato)Kobalt¹⁷⁾.



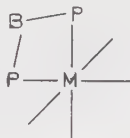
Die IR-Daten, insbesondere aber ¹¹B-NMR- und Strukturdaten dieser Verbindungen können nur unter der Annahme einer Metall-Bor-Wechselwirkung widerspruchsfrei erklärt werden. So erfahren etwa die B-Atome der Liganden bei der Komplexbildung einen beträchtlichen Abschirmungsgewinn, die ¹¹B-NMR-Signale also eine

Hochfeldverschiebung, die durch Wechselwirkung von Metall-d-Bahnfunktionen mit π -MO des Boran-Systems bzw. dem p_z -Orbital des Boratoms zustande kommt. Im Falle des $(\text{MeS})_3\text{B}\cdot\text{Cr}(\text{CO})_3$ beträgt dieser Abschirmungsgewinn +41 ppm. Bei diesem Beispiel wird angenommen, daß sich das planare BS_3 -System des Tris(methylthio)borans in der Koordinationsverbindung nur wenig verändert. Dadurch wird das B-Atom alleine aus geometrischen Gründen sehr nahe an das Metall-Zentrum gebracht. Eine relativ starke Wechselwirkung des Bor- p_z -Orbitals mit besetzten d-Bahnfunktionen sollte die Folge sein.

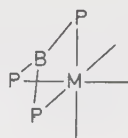
Betrachtet man nun aber die Reihe der oktaedrischen Komplexe $\text{R}_2\text{B}\cdot\text{PR}'_2\cdot\text{M}(\text{CO})_5$, $\text{RB}(\text{PR}'_2)_2\text{M}(\text{CO})_4$ und $\text{B}(\text{PR}'_2)_3\text{M}(\text{CO})_3$, dann wird, wie die Strukturen (1.2-A), (1.2-B) und (1.2-C) demonstrieren, der Metall-Bor-Abstand immer kürzer.



(1.2-A)



(1.2-B)



(1.2-C)

Eine Metall-Bor-Wechselwirkung sollte mit kürzerem M-B-Abstand stärker werden und die Stabilität dieser Koordinationsverbindungen durch synergetische Effekte erhöht.

Um diese Arbeitshypothese zu überprüfen, galt es, geeignete Borylphosphin-Metallcarbonyle darzustellen und zu untersuchen. Die Inertheit von Carbonylverbindungen des Chroms, Molybdäns und Wolframs führte zur Auswahl dieser Moleküle als geeignete Koordinationspartner.

1.3 Mögliche Darstellungen von Borylphosphin-carbonyl-metallen

Für die Darstellung mono-, di- und trisubstituierter Hexacarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs wurden im Laufe der letzten 30 Jahre eine Reihe allgemein anwendbarer Methoden entwickelt. Nach diesen sollten sich auch die Borylphosphin-Komplexe gewinnen lassen. Für diese Verbindungen scheinen folgende

Methoden besonders geeignet:

- (a) Thermische¹⁸⁾ oder photochemische¹⁹⁾ Umsetzung der Borylphosphine, L, mit unsubstituierten Metall-carborylen, z.B.



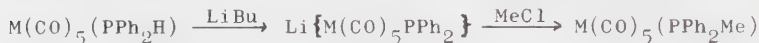
- (b) Verdrängung eines am Metall schwächer gebundenen Liganden^{19,20)}, z.B.



- (c) Synthese des Borylphosphins am Komplex durch Reaktion am Liganden, z.B.²¹⁾



- (d) Metallierung eines koordinierten sekundären Phosphins, gefolgt von der Umsetzung mit einem Halogenid²²⁾, z.B.

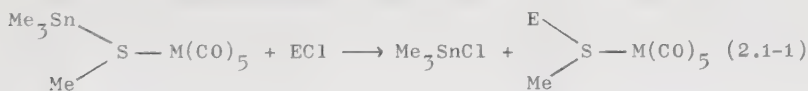


Die Methoden a) und b) benötigen freies, monomeres Phosphino-boran L. Da diese Liganden nur unter bestimmten Voraussetzungen monomer sind, dürften a) und b) nur bedingt brauchbar sein²³⁾. Hingegen sind c) und d) aller Voraussicht nach besonders günstig, zumal die Ausgangskomplexe meist ohne zu große Schwierigkeiten und in guter Ausbeute zu gewinnen sind.

2. Beschreibung der Ergebnisse

2.1 Stannylphosphin-pentacarbonyl-Verbindungen des Chroms, Molybdäns und Wolframs

W.Ehrl und H.Vahrenkamp²¹⁾ haben eine Vielzahl neuer Koordinationsverbindungen der Elemente der VIA-Gruppe durch eine einfache Reaktion aus koordinierten lewis-basischen metallorganischen Liganden zugänglich gemacht. Besonders bewährt hat sich dabei, wie erwähnt, die Umsetzung von Nichtmetall- und Metallhalogeniden mit Trimethylstannyl-methylthio-carbonylmetallen gemäß (2.1-1)

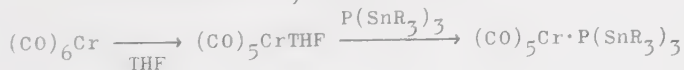


Unter anderem ließ sich auf diesem Weg das thermisch instabile $(\text{CH}_3)_2\text{B} \cdot \text{SCH}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ gewinnen. Die Übertragung dieses Reaktionstyps auf Stannylphosphine schien erfolgversprechend, da die Me_3Sn -Gruppe, eine sehr gute Ausgangsgruppe, als Me_3SnCl und noch besser als $\{\text{Me}_3\text{SnF}\}_n$ leicht mit Halogeniden ablösbar ist.

Stannylphosphin-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs haben H.Schumann und Mitarbeiter beschrieben²⁴⁾. Ihre Untersuchungen konzentrierten sich auf Tris(trimethylstannyl)phosphin, -amin und -stibin. Die uns interessierenden Verbindungen vom Typ $\text{R}_3\text{Sn} \cdot \text{PR}'_2 \cdot \text{M}(\text{CO})_5$ waren unbekannt.

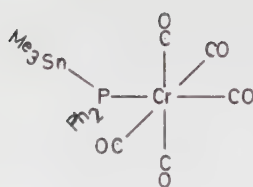
2.1.1 Trimethylstannyl- und Methylhalogenstannyldiphenylphosphin-metall-pentacarbonyle

Nach H.Schumann erhält man Tris(trimethylstannyl)phosphin-pentacarbonylchrom durch Verdrängung von THF aus dem photochemisch erzeugten Komplex $(\text{CO})_5\text{CrTHF}$ gemäß²⁴⁾

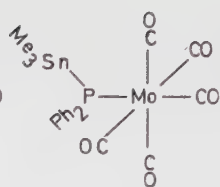


Nach demselben Reaktionsschema gelang es, $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_3$ (1) und $(\text{CO})_5\text{W} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_3$ (3) in 49- bzw. 60-proz. Ausbeute darzustellen. Der Molybdänkomplex (2) läßt sich aber aus Piperidin-Molybdänpentacarbonyl gewinnen und zwar in 85-proz. Ausbeute *.

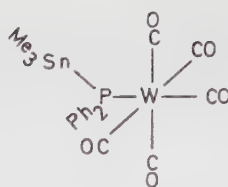
*) Über die indirekte photochemische Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{P} \cdot \text{SnMe}_3$ mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in THF wurde nur unreines 2 erhalten.



(1)



(2)

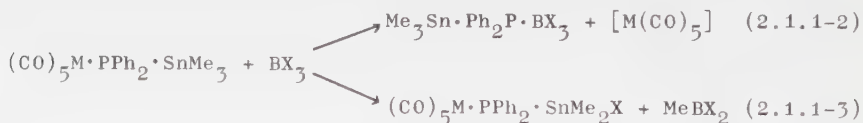


(3)

Durch Umsetzung dieser Stannylphosphinkomplexe mit Borhalogeniden BX_3 nach (2.1.1-1) sollten in Analogie zu (2.1-1) die entsprechenden Dihalogenboryl-diphenylphosphin-metallpentacarbonyle entstehen

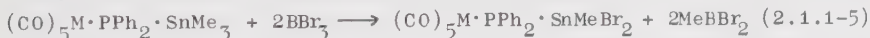


Das koordinierte Stannylphosphin unterscheidet sich aber vom koordinierten Stannylthiolat²¹⁾ dadurch, daß der Phosphor im Gegensatz zum Schwefel über kein freies Elektronenpaar verfügt. Somit waren für diese Umsetzung der Trimethylstannyl-diphenylphosphin-metallpentacarbonyle mit Borhalogeniden folgende Konkurrenzreaktionen zu erwarten:



Falls nämlich ein Dissoziationsgleichgewicht vorliegt, kann BX_3 das im Gleichgewicht entstehende Stannylphosphin abfangen. Dies ist dann nur der Fall, wenn das $(\text{CO})_5\text{M}$ -Fragment gegenüber $\text{Me}_3\text{Sn} \cdot \text{Ph}_2\text{P}$ eine schwächere Lewis-Säure ist als BX_3 . Hinzu kommt, daß $\text{Me}_3\text{Sn} \cdot \text{Ph}_2\text{P} \cdot \text{BX}_3$ sehr wahrscheinlich instabil ist²⁵⁾, ebenso wie auch $\text{M}(\text{CO})_5$ sich weiter umsetzen würde. $\text{Me}_3\text{Sn} \cdot \text{Ph}_2\text{P} \cdot \text{BX}_3$ und $\text{M}(\text{CO})_5$ wären also sicher nicht die Endprodukte dieses Reaktionsweges. Außerdem könnte aber neben der geplanten Umsetzung gemäß (2.1.1-2) auch die Reaktion (2.1.1-3) stattfinden. Diese Methylierung ist in der Umsetzung von Tetramethylstannan mit Borhalogeniden schon bekannt. Sie ist eines der vielseitigsten Verfahren zur Methylierung von Borhalogeniden^{26,27)}.

Es zeigt sich, daß Bortrichlorid mit den Verbindungen $(\text{CO})_5\text{M}\cdot\text{PPh}_2\text{SnMe}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) nur im Sinne der Reaktion (2.1.1-5) in Benzol bei Zimmertemperatur reagiert. In Pentan-Lösung hingegen erfolgt in 5 Stdn. keine Umsetzung. Bei BCl_3 -Überschuss wird in Benzol-Lösung nur eine einzige Methylgruppe am Zinn durch ein Chloratom ersetzt. Die Verbindungen vom Typ $\text{Me}_2\text{ClSn}\cdot\text{Ph}_2\text{PM}(\text{CO})_5$ sind deshalb unter diesen Bedingungen gegenüber BCl_3 inert. Mit der im Vergleich zu BCl_3 stärkeren Lewis-Säure BBr_3 ist es möglich, bis zu zwei Methylgruppen vom Zinnatom in 1 - 2 zu verdrängen.



Mit überschüssigem BJ_3 reagierte $\text{Me}_3\text{Sn}\cdot\text{Ph}_2\text{P}\cdot\text{Cr}(\text{CO})_5$ zu einem gelben Pentacarbonylderivat. Die Analyse des Produkts entsprach bezüglich des Jodgehalts, jedoch nicht bezüglich des C/H-Gehalts, der Verbindung $\text{J}_3\text{Sn}\cdot\text{Ph}_2\text{P}\cdot\text{Cr}(\text{CO})_5^*$. Da das gefundene C/H-Verhältnis (1.63:1) dem berechneten (1.70:1) nahekommt, könnte man annehmen, daß bei dieser Reaktion tatsächlich dieser Trijodstannylphosphin-Komplex entstanden ist, der sich aber im Lauf der C/H-Analysen irgendwie zersetzt hat. Hierfür spricht auch, daß im ^1H -NMR-Spektrum keine Resonanzen für die Me_3Sn -Gruppen beobachtet wurden, wohl aber die Protonen der Ph-Gruppe. Die Borhalogenide $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ und Me_2BBr sowie $\text{Me}_2\text{B}\cdot\text{SMe}^{**}$ setzten sich mit $(\text{CO})_5\text{M}\cdot\text{PPh}_2\text{SnMe}_3$ nicht um.

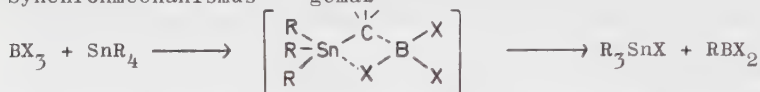
*) Analyse: gef. (ber.) C: 34.37(23.29), H: 1.76(1.15), J: 43(43.44); Schmp. 72.5°; $\delta(^1\text{H-P})$: -89.9 ppm bzw. auf 85 % H_3PO_4 ; $\nu(\text{CO})$ in Pentan: 2067, 1994, 1957, 1953, 1963 und 2061 (sh) cm^{-1}

**) von Herrn Dr. U. Schuchardt freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

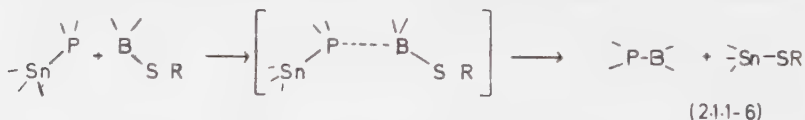
Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen, daß die Methylierung der Halogen-Borane durch 1 - 3 eine Funktion des lewis-aciden Charakters der Bor-Verbindungen ist, denn dieser nimmt für die untersuchten Borane wie folgt zu:



1 - 3 verhalten sich somit wie Tetramethylzinn. Für den Alkylgruppenaustausch zwischen einem Borhalogenid und SnR_4 wird ein Synchronmechanismus²⁸⁾ gemäß



angenommen. Ferner entsprechen die Ergebnisse dem Befund²⁶⁾, wonach SnMe_4 nur zwei seiner vier Methylgruppen auf BCl_3 übertragen kann, während durch BBr_3 drei Methylgruppen und durch BJ_3 alle vier vom Sn-Atom des SnMe_4 abgelöst werden. Das Verhalten von Me_2BSMe lehrt, daß auch die CH_3S -Gruppe nicht in der Lage ist, das Zinnatom nucleophil anzugreifen trotz der beträchtlichen Thiophilie des Zinns. Ebenso unterbleibt eine Attacke am Phosphonium-Phosphor. Somit benötigt der Substituentenaustausch, wie die Synthese von $\text{Ph}_2\text{P} \cdot \text{BPh}_2$ aus $\text{Me}_3\text{Sn} \cdot \text{PPh}_2$ und $\text{Ph}_2\text{B} \cdot \text{SBu}$ zeigt, das freie Elektronenpaar am Phosphoratom, d.h. das Bor-Atom des Alkylthioborans muß am P-Atom elektrophil angreifen können:



Ist das Elektronenpaar des Phosphors durch Komplexbildung blockiert, dann wird dadurch nicht etwa der nucleophile Angriff von Halogen, RS oder R_2N am Zinnatom gefördert, der durch die Positivierung der Stannylgruppe günstiger werden sollte, sondern bei hinreichender Acidität des Borhalogenids eine elektrophile Attacke auf die Methylgruppen.

2.1.2 Eigenschaften der Trimethylstannyl- und Methylhalogenstannyl-diphenylphosphin-metall-carbonyle

Farbe, Schmelzpunkte und Molekulargewichte der nach (2.1.1-3) und (2.1.1-5) erhaltenen Komplexe $(\text{CO})_5\text{M}\cdot\text{PPh}_2\text{Me}_{3-n}\text{X}_n$ sind in der Tabelle 11(S.33) vorgestellt. Man erkennt daraus, daß beim Ersatz einer Methylgruppe am Zinnatom durch Cl oder Br eine Farbvertiefung nach Rot stattfindet. Alle Verbindungen lösen sich monomer.

Die Verbindungen lassen sich in schönen Kristallen aus Pentan gewinnen. Sie sind luftempfindlich.

Die meisten der neuen Koordinationsverbindungen sind bei Raumtemperatur stabil. Unter den Dimethylhalogenstannyldiphenylphosphin-Komplexen zersetzte sich $(\text{CO})_5\text{Mo}\cdot\text{PPh}_2\text{SnMe}_2\text{Cl}$ auch unter N_2 langsam mit Farbvertiefung.

Während $(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{PPh}_2\text{SnMeBr}_2$ in einem abgeschmolzenen Röhrchen unter N_2 intakt bleibt, zersetzten sich die Mo- und W-Analogen unter ähnlichen Bedingungen. Sie werden dabei schwarzbraun. Aus der Mo-Verbindung entstehen farblose Kristalle. Es handelt sich hierbei wahrscheinlich um $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

2.1.3 Spektroskopische Untersuchungen

Durch den Ersatz von Methylgruppen gegen Halogen in $\text{Me}_3\text{Sn}\cdot\text{PPh}_2$ sollte die Basizität des P-Atoms als Folge des -I - Effekts des Halogens sinken. Naturgemäß ist die Wirkung dieses Effekts sehr viel geringer als bei der Halogenierung des Phosphors. Die verminderte Basizität bzw. die verstärkte π -Acidität des Phosphors sollte sich in den IR- und Protonenresonanzspektren widerspiegeln.

Infrarot-Spektren

Die IR-Spektren der untersuchten Verbindungen sind für den Bereich der CO-Valenzschwingungen in der Tabelle 1 aufgeführt. IR-spektroskopische Untersuchungen im Bereich der CO-Valenzschwingungen ermöglichen rasche Strukturzuordnungen bei Metallcarbonylen und ihren Derivaten. Darüber hinaus sprechen die CO-Banden empfindlich auf elektronische Effekte an; sie sind insbesondere eine Probe für σ/π -Effekte weiterer Liganden. Daher

liegen zahlreiche und eingehende Untersuchungen auf diesem Gebiet vor^{9,29,30}).

Tab. 1 CO-Valenzschwingungen der Methylstannyldiphenylphosphinmetall-pentacarbonyle $(\text{CO})_5\text{M}\cdot\text{PPh}_2\text{SnMe}_{3-n}\text{Hal}_n$, gemessen in Pentanlösung

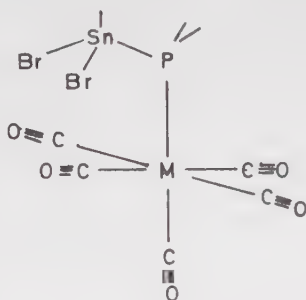
Verbindung	$\nu(\text{CO})(\text{cm}^{-1})$ *			
	A_1^a	B	E	A_1^b
$(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{PPh}_2\text{SnMe}_3$	2060st	1979m	1935sst	1945st 2053(sh)s
$(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{PPh}_2\text{SnMe}_2\text{Cl}$	2063st	1985m	1942sst	1953st 2057(sh)s
$(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{PPh}_2\text{SnMe}_2\text{Br}$	2066st	1988ms	1940sst	1954st 2054(sh)s
$(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{PPh}_2\text{SnMeBr}_2$	2064st	1985m	1953sst, 1940st	1959st 2058(sh)s
$(\text{CO})_5\text{Mo}\cdot\text{PPh}_2\text{SnMe}_3$	2070st	1985m	1943sst, 1938sst	1947st 2062(sh)s
$(\text{CO})_5\text{Mo}\cdot\text{PPh}_2\text{SnMe}_2\text{Cl}$	2072st	1991m	1950sst	1956st 2065(sh)s
$(\text{CO})_5\text{Mo}\cdot\text{PPh}_2\text{SnMe}_2\text{Br}$	2072st	1992m	1950sst	1956st 2066(sh)s
$(\text{CO})_5\text{Mo}\cdot\text{PPh}_2\text{SnMeBr}_2$	2075st	1996m	1958st, 1948st	1963sst 2067(sh)s
$(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{PPh}_2\text{SnMe}_3$	2070st	1934sst	1934sst	1943st 2061(sh)s
$(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{PPh}_2\text{SnMe}_2\text{Cl}$	2071st	1984m	1942sst, 1952sst, sh	1951sst 2064(sh)s
$(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{PPh}_2\text{SnMe}_2\text{Br}$	2071st	1983m	1940sst	1951st 2064(sh)s
$(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{PPh}_2\text{SnMeBr}_2$	2074st	1987ms	1950st, sh, 1940	1956sst 2065(sh)s

*) Intensität: sst, sehr stark; st, stark; m, mittel; s, schwach; (sh), Schulter

Der $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppe in den Verbindungen $(\text{CO})_5\text{MPPh}_2\cdot\text{SnMe}_{3-n}\text{X}_n$ kommt die Symmetrie der Punktgruppe C_{4v} zu. Wegen der geringeren Symmetrie der $\text{PPh}_2\cdot\text{SnMe}_{3-n}\text{X}_n$ -Gruppierung ist die Molekülsymmetrie ebenfalls geringer und zwar entweder C_s oder C_1 . Daher kann man statt 3 IR-aktiven CO-Valenzschwingungen für den C_{4v} -Fall bis zu 5 erwarten, weil die Schwingungen der Rasse E (C_{4v}) in Schwingungen der Rasse A und A' im C_s -Fall übergehen. In Tabelle 1 ist die Zuordnung der beobachteten Banden für die Punktgruppe C_{4v} angegeben.

Sieht man von der nur als Schulter mit sehr geringer Intensität beobachteten Bande um 2060 cm^{-1} ab, so zeigen die IR-Spektren vier Banden, davon eine mit sehr starker, zwei mit starker und eine weitere mit mittlerer Intensität. Das Intensitätsmuster, Zahl und Lage der Banden entsprechen der C_{4v} -Symmetrie für das $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragment.

Bei allen Methyltribromstannyldiphenylphosphin-Metallpentacarbonylen resultiert aber eine weitere Bande um 1940 cm^{-1} . Hier dürfte die C_{4v} -Symmetrie reduziert sein. Gleiches gilt auch für $(CO)_5Mo \cdot PPh_2 \cdot SnMe_3$ und $(CO)_5W \cdot PPh_2 \cdot SnMe_2Cl$. Im Falle der Dibrom-Verbindungen könnte man für diese Reduktion der Symmetrie eine durch die beiden Brom-Atome hervorgerufene Orientierung der Brom-Atome zu den CO-Gruppen und verbunden damit eine Störung der freien Rotation um die M-P-Bindungsachse diskutieren.



Allerdings ist diese Argumentation nicht allzu überzeugend, da für die beiden anderen Fälle weder sterische noch elektronische Faktoren ins Feld geführt werden kann. Die Wirkung der Halogensubstitution am Zinn-Atom sollte sich am stärksten in der zum Phosphinliganden trans-ständigen CO-Gruppe äußern. Die Daten der Tabelle 1 lehren aber, daß der Ligandeneinfluß sowohl in der A_1^b - als auch E-Schwingung zum Ausdruck kommt. Bezogen auf $(CO)_5M \cdot PPh_2 \cdot SnMe_3$ steigt die Akzeptorstärke des Zinn-Atoms in der Reihenfolge $Me_3Sn < ClMe_2Sn < BrMe_2Sn < Br_2MeSn$. Der Einfluß ist bei der Monosubstitution relativ gering, wie die kleinen CO-Frequenzverschiebungen zeigen. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß die CO-Gruppen 4 Bindungen vom Halogen entfernt sind. Außerdem ist die Lage der CO-Banden der Monochloride und Monobromide nahezu gleich. Dies entspricht dem Gang der Lewis-Acidität von Organylzinnhalogeniden, gemäß dem die Chloride und Bromide ungefähr gleiche Acidität aufweisen^{31,32}).

Tab. 2 Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Methylstannylidiphenylphosphin-metall-pentacarbonyle (CO)₅M·PPh₂SnMe_{3-n}Hal_n, gemessen in Benzollösungen

Verbindung	$\delta(^{31}\text{P})^a$ (ppm)	$\delta(\text{CH}_3)^b$ (ppm)	$^3J(\text{PSnCH})$ (Hz)	$^2J(^{119}\text{SnCH})$ (Hz)	$^2J(^{117}\text{SnCH})$ (Hz)	$\frac{^2J(^{119}\text{SnCH})}{^2J(^{117}\text{SnCH})}$ ber: 1.046
PPh ₂ ·SnMe ₃	+56.2	-0.12	2.05	53.0	49.8	1.064
(CO) ₅ Cr·PPh ₂ SnMe ₃	+11.3	-0.21	3.4	—	—	—
(CO) ₅ Cr·PPh ₂ SnMe ₂ Cl	- 8.3	-0.50	2.1	54.2	52.2	1.038
(CO) ₅ Cr·PPh ₂ SnMe ₂ Br	- 7.2	-0.40	2.3	52.7	50.6	1.042
(CO) ₅ Cr·PPh ₂ SnMeBr ₂	-40.7	-0.90	0.8	56.0	53.6	1.045
(CO) ₅ Mo·PPh ₂ SnMe ₃	+30.0	-0.20	3.6	51.6	49.0	1.053
(CO) ₅ Mo·PPh ₂ SnMe ₂ Cl	+12.9	-0.50	2.40	53.6	50.9	1.053
(CO) ₅ Mo·PPh ₂ SnMe ₂ Br	+14.7	-0.58	2.45	52.7	50.4	1.046
(CO) ₅ Mo·PPh ₂ SnMeBr ₂	-17.6	-0.86	0.9	53.5	51.2	1.045
(CO) ₅ W·PPh ₂ SnMe ₃	+51.3	-0.20	3.4	51.4	49.2	1.045
(CO) ₅ W·PPh ₂ SnMe ₂ Cl	+34.9	-0.50	2.3	54.0	51.7	1.044
(CO) ₅ W·PPh ₂ SnMe ₂ Br	+35.5	-0.60	2.5	55.2	52.6	1.049
(CO) ₅ W·PPh ₂ SnMeBr ₂	+ 7.3	-0.80	0.75	54.0	51.7	1.044

^aStandard 85% H₃PO₄;

^bStandard int. TMS

Kernresonanzspektren

Die Ergebnisse der ^{31}P - und ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Durch die Koordination des Trimethylstannyldiphenylphosphins an die Metallatome Cr, Mo und W erfährt das P-Atom einen Abschirmungsverlust, der in der Reihe Cr, Mo, W abnimmt, der auch bei zahlreichen anderen Phosphin-Komplexen $(\text{CO})_5\text{ML}$ beobachtet wurde³³⁾; ein in dieser Metallreihenfolge zunehmender Anisotropieeffekt³⁴⁾ wird hierfür verantwortlich gemacht. Die Einführung eines Halogenatoms am Zinn beeinflusst die Lage des ^{31}P -Signals nur geringfügig, ähnlich ist dadurch auch nur eine kleine CO-Frequenzverschiebung hervorgerufen worden. Die ^{31}P -NMR-Signale der Dibrom-Verbindungen erfahren hingegen eine beträchtliche Tieffeldverschiebung im Vergleich zu $(\text{CO})_5\text{M}\cdot\text{PPh}_2\cdot\text{SnMe}_3$. Hierfür dürften der induktive und Anisotropie-Effekt verantwortlich sein. Wie die Verschiebungsdifferenzen zwischen den analogen Verbindungen gleichen Typs belegen, werden die Tieffeldverschiebungen nicht zusätzlich noch vom Metall beeinflusst, da diese Differenzen bei Variation des Metalls innerhalb der Meßfehler konstant bleibt. Da Halogenmethylstannyl-diphenylphosphine als freie Liganden bisher noch unbekannt sind, können einerseits keine Koordinationsverschiebungen angegeben, andererseits aber auch keine Vergleiche über den Einfluß der Halogensubstitution auf $\delta(^{31}\text{P})$ in den unkoordinierten Liganden angestellt werden.

Das ^1H -NMR-Signal der Methylprotonen des Trimethylstannyl-diphenylphosphins wird durch Koordination an eine $(\text{CO})_5\text{M}$ -Gruppe nur geringfügig zu niedrigerem Feld verschoben. Das ^1H -NMR-Spektrum der Monochlor-Verbindungen entspricht beinahe dem der Monobrom-Verbindungen. Hingegen übt die Disubstitution von Methyl gegen Brom einen ungleich stärkeren Effekt aus. Derselbe Trend findet sich auch bei den Methylhalogenstannanen^{35,36)}.

Die Kopplungskonstante $^2J(\text{SnCH})$ von Methylstannanen hängt nach Untersuchung von Kaesz³⁷⁾ linear vom s-Charakter in der Sn-C-Bindung ab. Diese Abhängigkeit der Kopplungskonstanten wurde von Lorberth und Vahrenkamp auf Grund eines umfangreichen experimentellen Materials als nicht hinreichend belegt angesehen³⁶⁾. Jedoch ist es Schumann und Kroth³⁸⁾ gelungen, eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werten von $^2J(^{115}\text{SnCH})$: $^2J(^{117}\text{SnCH})$ zu bekommen mit Hilfe einer von Smith³⁹⁾ angegebenen Formel*, die den s-Charakter zugrunde legt. Das in Tabelle 2 aufgeführte berechnete und gefundene Verhältnis $^2J(^{119}\text{SnCH})$: $^2J(^{117}\text{SnCH})$ stimmt nur befriedigend mit einander überein. Allerdings entsprechen die stets größeren Kopplungskonstanten bei den Methyltribromstannyl-diphenylphosphin-Komplexen des Chrom- und Molybdän-Pentacarbonyls einem zu erwartenden höheren s-Charakter der an die CH_3 -Gruppen gerichteten Zinn-Hybrid-Orbitale.

Da sich das Vorzeichen der Kopplungskonstante $^3J(\text{PSnCH})$, wie im Falle von $(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{PPh}_2\text{SnMe}_3$ gefunden ist⁴⁰⁾, bei der Komplexbildung von $\text{Me}_3\text{Sn}\cdot\text{PPh}_2$ nicht ändert, läßt sich die Zunahme von $^3J(\text{PSnCH})$ bei der Koordination des Liganden durch den größer gewordenen s-Anteil in der Sn-P-Bindung des koordinierten Liganden erklären. Aber im Gegensatz zu $^2J(\text{SnCH})$ wird $^3J(\text{PSnCH})$ in der Reihe $(\text{CO})_5\text{M}\cdot\text{PPh}_2\text{SnMe}_{3-n}\text{Br}_n$ mit steigendem n kleiner.

$$^* \quad J_{\text{Sn-C-H}} = a^2 \cdot \frac{E_{\text{H}}}{E_{\text{Sn}}} \cdot \frac{1}{n^3} (Z_{\text{Sn}}^*)^3 \cdot \frac{g_{\text{Sn}}}{g_{\text{H}}} \cdot J_{\text{H-C-H}}$$

a^2 = s-Charakter des Sn-Orbitals in der Sn-C-Bindung

E = Anregungsenergie

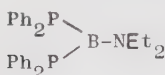
Z_{Sn}^* = effektive Kernladung, die auf das Elektron in der äußeren Schale (n-Schale) wirkt

g = Kern - g - Faktor und proportional μ

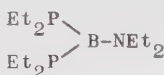
2.2 Borylphosphinhaltige Komplexe

2.2.1 Borylphosphine: Darstellung und Eigenschaften

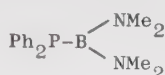
Es wurde bereits erwähnt, daß die am vielseitigsten anwendbare Methode zur Darstellung von Borylphosphinen die nucleophile Substitution eines Halogenids durch ein Phosphid in einem Halogenboran ist⁶⁾. Nach diesem Verfahren wurden die folgenden Phosphinoborane (Borylphosphine) dargestellt:



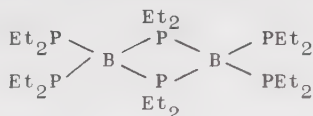
(2.2.1-A)



(2.2.1-B)



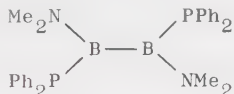
(2.2.1-C)



(2.2.1-D)

Das zweizählige Borylphosphin (2.2.1-A) fällt bei der Umsetzung von LiPPh_2 mit Et_2NBCl_2 analysenrein an.

Im Gegensatz dazu gelang es nicht, aus LiPPh_2 und der Dibor-Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Cl}_2$ das Phosphin (2.2.1-E) zu erhalten. Das bei der Umsetzung von 2 Mol LiPPh_2 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Cl}_2$ anfallende Produkt liefert aus CH_2Cl_2 farblose Kristalle, die zwischen 96°C und 156°C schmolzen.



(2.2.1-E)

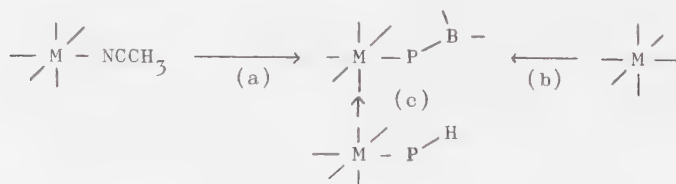
Die Zusammensetzung entspricht zwar gemäß Elementaranalysen recht befriedigend dem erwarteten Produkt (ber. C:70.04, H:6.72, N:5.83; gef. C:67.09, H:6.59, N:5.84) und auch das ^{31}P -NMR-Spektrum würde mit einem einzigen Signal bei +34.5 ppm (Standard: 85 proz. H_3PO_4) diesem Borylphosphin entsprechen, jedoch enthält das ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Signale (bei -37.8 und -50.1 ppm) und das ^1H -NMR-Spektrum eine Signalserie für Protonen der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe (bei -2.43, -2.46, -2.58, -2.63, -2.67, -2.70, -2.78 und -2.82 ppm). Diese Daten sind mit der Struktur (2.2.1-E) unvereinbar.

Das ^{11}B -NMR-Signal bei -50 ppm spricht für das Vorliegen einer P_2BN -Gruppierung, das bei -37.8 ppm für eine $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-B}$ -Gruppierung. Danach könnte bei der Umsetzung von LiPPh_2 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Cl}_2$ basenkatalysierte Ligandenumordnung stattgefunden haben, wie sie etwa auch bei der Hydrierung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Cl}_2$ mit $\text{LiH}^{(41)}$ geschieht.

Alle Borylphosphine sind als Folge der unkoordinierten R_2P -Gruppe sehr feuchtigkeits- und oxydationsempfindlich^(6,7).

2.2.2 Borylphosphin-carbonyl-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs

Da Borhalogenide die Sn-P-Bindung von Pentacarbonyl-trimethylstannyldiphenylphosphin-Komplexen der Metalle der 6. Nebengruppe nicht spalten, müßten andere Synthesewege besprochen werden. Hierzu bieten sich die folgenden Reaktionswege an:



2.2.2.a Verdrängung von Acetonitril

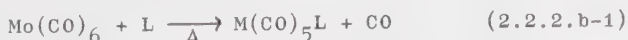
Da Acetonitril mit monomeren Phosphinoboranen nicht reagiert⁴²⁾, Acetonitril-Carbonyl-metalle leicht darstellbar sind und das am Komplex gebundene Acetonitril leicht austauschbar gegen stärkere Liganden ist, wurde die Verdrängungsreaktion (a) durchgeführt. Dieser Weg bewährte sich nur bei den Chrom-Verbindungen



Die in gleicher Weise durchgeführte Verdrängung von Tetrahydrofuran¹⁹⁾ aus $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{THF}$ ergab mit ca. 10% eine ungleich schlechtere Ausbeute als nach (2.2.2.a-1), (ca. 50%). Offenbar wirkt sich das in großem Überschuß vorliegende Lösungsmittel THF ungünstig für die Gleichgewichtsverschiebung aus.

2.2.2.b Thermische Methode

Die direkte Verdrängung von CO durch den Liganden in Hexacarbonylen des Chrms, Molybdäns und Wolframs kann auch thermisch aktiviert werden. Im allgemeinen gelingt dies durch Erhitzen des Gemisches in einem geeigneten Lösungsmittel¹⁸⁾.



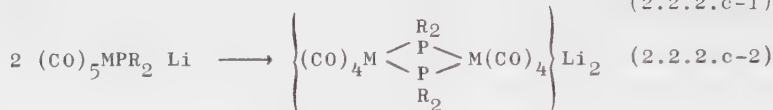
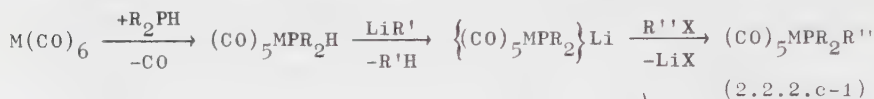
So einfach diese Gleichung auch ist, die experimentelle Umsetzung bringt oft Schwierigkeiten mit sich, da die Metallhexacarbonyle in die kalten Stellen der Apparatur heraussublimieren. Eine einfache Methode, dies zu verhindern, wird im Versuchsteil beschrieben.

Nach (2.2.2.b-1) ließ sich nur die Verbindung $(\text{CO})_5\text{Mo} \cdot \text{PPh}_2 \cdot \text{B}(\text{NMe}_2)_2$ darstellen. Im Falle des Wolframs versagte diese Methode und führte zu keinem reinen Produkt.

2.2.2.c Substitutionsreaktion am Liganden

Weder die direkte noch die indirekte Substitution von CO erwies sich als allgemein brauchbare Methode zur Darstellung der Borylphosphin-Komplexe. Es wurde deshalb versucht, diese durch Reaktion am Liganden zu erzeugen.

Untersuchungen von Treichel und Mitarbeitern²²⁾ zeigen, daß man über die Metallierung von Phosphin-Komplexen Triorganylphosphin-Verbindungen darstellen kann; entscheidend für diese Reaktion ist, daß das Carbonyl-phosphido-metallat sich nicht gemäß (2.2.2.c-2) selbst substituiert:



Unter den von Treichel gewählten Versuchsbedingungen kann die Bildung mehrkerniger Phosphidokomplexe völlig unterdrückt werden.

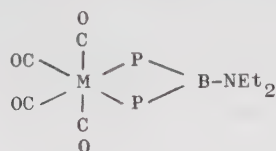
Nach diesem Verfahren ließ sich Pentacarbonyl-bis(dimethyl-amino)boryldiphenylphosphin-wolfram, allerdings nur in verschwindend geringer Ausbeute, gewinnen.



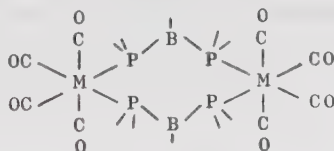
Die Reaktion der dimetallierten Spezies mit Diäthylaminobordichlorid führte zu Tetracarbonyl-diäthylamino-bis(diphenylphosphino)boran-metall-Komplexen.



Von den beiden strukturellen Alternativen des einkernigen Komplexes (2.2.2-A) und des zweikernigen Komplexes (2.2.2-B) wird bei dieser Reaktion nur die erste (2.2.2-A) realisiert.

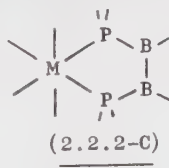


(2.2.2-A)



(2.2.2-B)

In Analogie zur Umsetzung (2.2.2.c-4) gelingt auch die Darstellung von Tetracarbonyl-bis(dimethylamino)bis(diphenylphosphino)dibor-metall-Komplexen (2.2.2-C) des Chroms, Molybdäns und Wolframs. Somit erweist sich die Substitutionsmethode am koordinierten Liganden als effektiver als die Ligandenverdrängungsreaktionen.



(2.2.2-C)

2.2.3 Eigenschaften der Borylphosphin-metall-Komplexe

Die Daten der analytischen Charakterisierung und einige Eigenschaften dieser Komplexe sind in Tabelle 12 aufgeführt. Alle Borylphosphin-Komplexe sind nur unter Stickstoff stabil; die Wolframhexacarbonylderivate erscheinen besonders feuchtigkeits- und oxydationsempfindlich zu sein, was auf die Größe des Wolfram-Atoms zurückzuführen sein dürfte.

$(\text{CO})_5\text{Mo} \cdot \text{PPh}_2 \cdot \text{B}(\text{NMe}_2)_2$ läßt sich in Form farbloser Würfel erhalten. Führt man sofort nach seiner Isolierung aus der Mutterlauge ein ^1H -NMR-Spektrum, so entspricht dies exakt dem erwarteten. Die Kristalle werden aber bei ZT unter N_2 schnell weiß und dann, auch im Dunkeln, braun. Sie bleiben aber bei -20°C unter Stickstoff intakt.

Die Identität einiger der bisher beschriebenen Komplexe, die wegen ihrer Empfindlichkeit durch die Elementaranalyse nur ungefähr zu charakterisieren sind, wurde massenspektrometrisch abgesichert.

2.2.4 Spektroskopische Untersuchungen

Infrarot Spektren

Die Verschiebung von $\nu(\text{CO})$ bei $(\text{CO})_5\text{ML}$ in Abhängigkeit vom Liganden L läßt Rückschlüsse auf das Donor-Akzeptor-Verhalten des Liganden zu. Im Falle der Triorganylphosphine, Phosphite und Tris(amino)phosphine gilt, daß der σ -Donorcharakter des Phosphins von der Elektronegativität der Substituenten am P-Atom, der π -Akzeptorcharakter von der effektiven Ladung am P-Atom und der "Rückbindung" der Substituenten zum Phosphor geprägt wird.

Im Falle der monomeren Phosphinoborane liegt ein Ligandensystem vor, das einem elektropositiv substituierten Phosphin entspricht, d.h. durch den Borylrest sollte die Elektronendichte am P-Atom induktiv erhöht werden. Monomere Borylphosphine sollten daher relativ basische Phosphine sein. Die ^{11}B -NMR-Daten und ^{14}N -NMR-Daten¹⁰⁾ legen nahe, daß das freie Elektronenpaar am P-Atom an keiner BP-Rückbindung beteiligt ist. Wenn also keine zusätzlichen Effekte hinzukommen, müßte ein Borylphosphin auf $\nu(\text{CO})$ im gleichen Sinne wie ein Triorganylphosphin wirken.

Die CO-Valenzschwingungen der untersuchten Borylphosphin-Komplexe sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt (S. 27, 28). Drei CO-Valenzschwingungen für die Verbindungen $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PPh}_2\text{H}$ und $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PPh}_2 \cdot \text{B}(\text{NMe}_2)_2$ entsprechen einer lokalen C_{4v} -Symmetrie am Metallatom. Die A_1 -Schwingungen hängen zwar etwas von der Masse M des Metalls ab, aber $\nu(\text{CO})_{\text{A}_1}$ für $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ sind praktisch identisch. Analoges gilt auch für die drei Borylphosphin-Komplexe, deren $\nu(\text{CO})_{\text{A}_1}$ etwas kurzwelliger liegen, was eine geringere Ladungsübertragung auf das Zentralatom andeutet.

Die A_1^b - und E-Schwingungen der $(CO)_5M$ -Gruppe spalten im Falle der Diphenylphosphinkomplexe um $7-9\text{ cm}^{-1}$ auf; bei den Borylphosphinderivaten um $14-17\text{ cm}^{-1}$. Die Verschiebung zu größeren Wellenzahlen legt wiederum nahe, daß die π -Rückbindung im Vergleich zum PPh_2H -Liganden mehr ausgeprägt ist, d.h. daß insgesamt etwas weniger Ladungsdichte an das Zentralatom fließt.

Die IR-Spektren der Tetracarbonyl-bis(diphenylphosphin)-Komplexe des Cr, Mo und W zeigen mit vier starken CO-Banden eindeutig das cis-Isomere an. Die Molybdän-Verbindungen fallen mit relativ hochliegenden Valenzschwingungen aus der Reihe, doch ist dies gewöhnlich, wie zahlreiche andere Verbindungen lehren und ein indirekter Ausdruck für die geringere thermische Stabilität der Molybdäncarbonyl-Verbindungen. Während die Borylierung der Wolfram-Verbindung, von einer Intensitätsänderung der CO-Valenzschwingungen abgesehen, praktisch keinen Einfluß zeigt, beobachtet man bei den Molybdän- und Chrom-Verbindungen eine geringere, aber deutliche Verschiebung zu größeren Wellenzahlen. Eine prinzipielle Veränderung der Bindungsverhältnisse wird dadurch nicht angezeigt; im Gegenteil, sie ist geringer als bei den Pentacarbonylderivaten. Hieraus folgt, daß keine bedeutende Wechselwirkung zwischen besetzten Metall-d-Zuständen und dem Bor- p_z -Orbital vorliegt.

Dasselbe gilt auch für die Komplexe mit Bis(dimethylamino)-bis(diphenylphosphino)dibor. Dieser Ligand erlaubt den Aufbau eines fünfgliedrigen Chelatsystems ähnlich dem Bis(diphenylphosphino)äthylens. Wiederum ändern sich die CO-Valenzschwingungen im Vergleich zu $(CO)_4M(PPh_2H)_2$ nicht.

Kernresonanzspektren

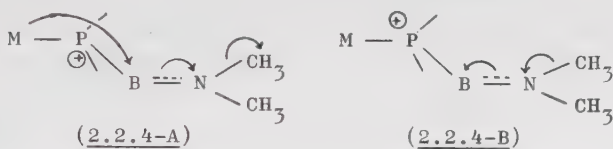
Von den neu dargestellten Phosphinoboran-Komplexen wurden die ^{31}P -, ^{11}B - und 1H -NMR-Spektren aufgenommen. Die entsprechenden Daten finden sich in den Tabellen 5-8.

Die ^{31}P -NMR-Daten sind weitgehend unvollständig; soweit man aber mit $\delta(^{31}\text{P})$ der freien Phosphinoborane vergleichen kann, bewirkt die Koordination des Phosphors eine Tieffeldverschiebung, was auch bei anderen Phosphin-Komplexen beobachtet wurde³³). Die ^{11}B -NMR-Spektren der freien Phosphinoborane belegen dreifach koordiniertes Bor und damit den monomeren Charakter der untersuchten Borane. Die $\delta(^{11}\text{B})$ -werte entsprechen den für Bis(amino)- und Monoaminoborane erwarteten Abschirmungen, die im wesentlichen durch die BN-Rückbindung und die damit verbundene hohe π -Ladungsdichte am B-Atom beeinflusst wird¹⁰). Durch die Koordination des Phosphino-Phosphors an das Zentralatom erfährt das B-Atom einen Abschirmungsgewinn. In der Reihe der Verbindungen $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PPh}_2\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ beträgt er 8-9,7 ppm, für $\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}_2(\text{PEt}_2)_2\text{BNet}_2$ 5,2 ppm, für die cis-Komplexe $(\text{CO})_4\text{M}(\text{PPh}_2)_2\text{BNet}_2$ 7,5-10,2 ppm. Der Abschirmungsgewinn nimmt dabei in der Reihe $\text{M} = \text{Cr}$ nach $\text{M} = \text{W}$ ab, allerdings nur geringfügig um wenige ppm.

Nun entsteht die Frage, ob dieser Abschirmungsgewinn am Bor-Atom ein Indiz für eine Metall-Bor-Wechselwirkung ist. Wenn dem so wäre, dann müßten die CO-Valenzschwingungen dahingehend interpretiert werden, daß die Phosphinoborane stärkere Basen als die Phosphine selbst sind und daß als Folge starker Rückbindungen zum B-Atom die durch die σ -Donorbindung zugeflossene Elektronendichte am Metall durch eine π -Akzeptorwechselwirkung zwischen dem Metall und Bor kompensiert wird.

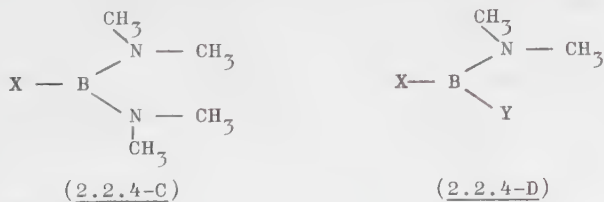
Wenn aber die höhere Abschirmung am Bor-Atom aus einer Metall-Bor-Rückbindung resultiert, dann sollte dadurch die BN-Rückbindung geschwächt werden, d.h. mehr Elektronendichte auf das N-Atom entfallen. Die Folge davon müßte eine Hochfeldverschiebung der ^1H -NMR-Signale der Me_2N -Gruppen sein. Käme die bessere Abschirmung am Bor-Atom durch eine verstärkte BN-Rückbindung zustande, die aus der Tatsache resultiert, daß durch

das Phosphonium-P-Atom Elektronendichte vom Bor-Atom abgezogen wird, dann würde dies eine geringere negative Ladung am N-Atom zur Folge haben und die Protonen der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe sollten entschirmt, d.h. tieffeldverschoben, werden. Diese beiden Grenzsituationen stellen die Formeln (2.2.4-A) und (2.2.4-B) dar.



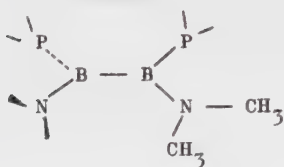
In allen Fällen beobachtet man aber eine Hochfeldverschiebung der CH_3 -N bzw. CH_2N -Signale, die somit für das Bindungsmodell (2.2.4-A) spricht.

Im allgemeinen findet sich nur ein einziges ^1H -Signal im freien sowie koordinierten $\text{Ph}_2\text{P} \cdot \text{B}(\text{NMe}_2)_2$ für die Protonen der Dimethylaminogruppe; dies ist so zu erklären, daß bei Bis(dimethylamino)böranen trotz des BN-Doppelbindungsanteils die Struktur im Rahmen der NMR-Skala nicht im Sinne von (2.2.4-C) fixiert ist. Bei Monoaminoböranen mit zwei weiteren verschiedenen Substituenten kann man bei ZT hingegen meist zwei verschiedene CH_3 -Gruppen (vgl. (2.2.4-D)) auflösen.

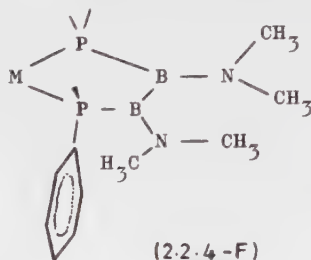


Dies ist bei $\text{Cl}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$ der Fall und auch bei den Komplexen $(\text{CO})_4\text{M}(\text{PPh}_2)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$. Die Auftrennung der beiden Signale ist bei den Komplexen (0.5-0.6 ppm) signifikanter im Vergleich zu 0,02 ppm bei $\text{Cl}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$ und 0,03 ppm bei

$\text{ClB}_2(\text{NMe}_2)_3$ ⁴³⁾. Dies hängt mutmaßlich damit zusammen, daß man für den freien Liganden ähnlich wie für $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ ⁴³⁾ ein Modell mit verdrehten XBN-Gruppen (2.2.4-E) annehmen muß, während der Ligand im Komplex stereochemisch weitgehend fixiert und die Rotation der Me_2N -Gruppe eingefroren ist (2.2.4-F).



(2.2.4-E)



(2.2.4-F)

Dadurch gerät eine der CH_3 -Gruppen in den Ringstrombereich der Phenylgruppe und erleidet eine entsprechende Tieffeldverschiebung.

Massenspektren

Daß es bei der Umsetzung von 2 Mol $(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{NCCH}_3$ mit 1 Mol $(\text{Et}_2\text{P})_2\text{BNet}_2$ die zweikernige Verbindung $\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}_2(\text{PEt}_2)_2\text{BNet}_2$ entsteht, bei der Umsetzung von $\text{Li}_2\{(\text{CO})_4\text{M}(\text{PPh}_2)_2\}$ mit Cl_2BNet_2 aber ein einkerniges Produkt $(\text{CO})_4\text{M}(\text{PPh}_2)_2\text{BNet}_2$ wird massenspektrometrisch bestätigt.

Wie bereits bekannt⁴⁴⁾, erfolgt bei den Hexacarbonylderivaten eine sukzessive Abspaltung der CO-Gruppen. Das Massenspektrum von $\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}_2(\text{PEt}_2)_2\text{BNet}_2$ ist ferner durch die Entstehung doppeltgeladener Fragmente⁴⁵⁾ und durch Abbruch des Zweikerngerüsts gekennzeichnet. Dies spricht dafür, daß vor allem das Metall und weniger der Phosphor positive Ladung übernehmen kann. Im Massenspektrum von $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{PPh}_2)_2\text{BNet}_2$ sind außer den in Tabelle 10 aufgeführten Fragmenten noch andere zu finden, deren Zuordnungen schwerfallen.

In den Tabellen 9 und 10 sind die in den Massenspektren auftretenden Fragmente wiedergegeben.

2.2.5 $\{B(PEt_2)_3\}_2$ als Ligand

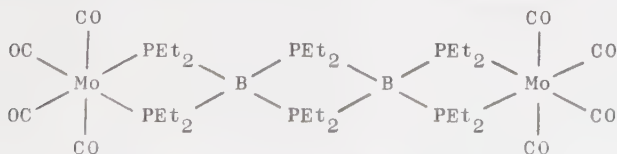
Wie die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol zeigt, löst sich Tris(diäthylphosphino)boran dimer⁴⁶⁾. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein einziges Signal bei +16,0 ppm, was ein vierbindiges Bor-Atom belegt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum findet man 2 Signale, vom Intensitätsverhältnis ca. 1 : 2, bei +6,3 und +50,6 ppm. Diese Daten stimmen mit der dimeren Struktur (2.2.1-D) (S.15) überein.

Es war von Interesse, zu prüfen, ob dieses dimere Phosphino-boran unter geeigneten Bedingungen als Monomeres aus dem Gleichgewicht abgefangen werden kann.



Eine der Möglichkeiten, das Gleichgewicht nach rechts zu verschieben, ist, das monomere $B(PEt_2)_3$ durch Metall-Bor-Wechselwirkung zu stabilisieren, durch Anbinden des $B(PEt_2)_3$ an einen Metall-Kern.

Die Umsetzung von $\{B(PEt_2)_3\}_2$ mit $(CO)_4Mo(nor-C_7H_8)$ liefert eine Verbindung, deren IR-Spektrum 4 CO-Valenzschwingungen aufweist. Dies entspricht einer $(CO)_4Mo$ -Gruppe von C_{2v} -Symmetrie. Im ^{11}B -NMR-Spektrum findet man ein Signal bei +13,5 ppm, d.h. vierbindiges Bor. Im Gegensatz zu den Amino-Phosphino-Boran-Komplexen ist dieses ^{11}B -Signal bei Koordination des Liganden nicht Hochfeld-verschoben. Dies dürfte auf eine zu vernachlässigende Metall-Bor-Wechselwirkung zurückzuführen sein. Daraus folgt, daß das dimere Phosphinoboran-Gerüst bei Koordination an die $(CO)_4Mo$ -Gruppe noch intakt bleibt. Eine mögliche Struktur dieser Verbindung ist (2.2.5-A)



(2.2.5-A)

Das Produkt aus der Umsetzung von $\{B(PEt_2)_3\}_2$ mit $(CO)_5Mo(C_7H_3)$ konnte unter hohem Substanzverlust von Verschmutzungen befreit werden. Die geringe Ausbeute vereitelt eine nähere Untersuchung der Eigenschaften. Trotzdem könnte man aus der Existenz von 3 CO-Valenzschwingungen, die einer cis-(CO)₃M-Gruppe entspricht, schließen, daß das $B(PEt_2)_3$ als ein **monomer** dreibindiges am Metall gebunden ist.

Tab. 3

CO-Valenzschwingungen von Pentacarbonyl-diphenylphosphin- sowie Pentacarbonyl-bis(dimethylamino)boryldiphenylphosphin-Komplexe des Chrms, Molybdäns und Wolframs

Verbindung	$\nu(\text{CO}) \text{ (cm}^{-1}\text{)}^*$				Phase
	A_1^a	B	E	A_1^b	
$(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{PPh}_2\text{H}$	2067(st)	1985(s)	1953(st)	1945(st)	Hexan ⁴⁷⁾
	2066(m)	1985(s)	1952(st)	1943(st)	Cyclohexan
$(\text{CO})_5\text{Mo}\cdot\text{PPh}_2\text{H}$	2076(st)		1946(st)	1923(st) ^(?)	Hexan ⁴⁷⁾
	2074(m)		1953(sst)	1953(sst)	Cyclohexan
$(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{PPh}_2\text{H}$	2074(st)		1950(st)	1943(st)	Hexan ⁴⁷⁾
	2074(st)		1949(st)	1942(st)	Cyclohexan
$(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{PPh}_2\text{B}(\text{NMe}_2)_2$	2057(st)	1973(s)	1934(sst)	1951(st)	Cyclohexan
$(\text{CO})_5\text{Mo}\cdot\text{PPh}_2\text{B}(\text{NMe}_2)_2$	2068(st)		1943(sst)	1957(st)	Pentan
$(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{PPh}_2\text{B}(\text{NMe}_2)_2$	2066(m)		1933(sst)	1947(st)	Cyclohexan

* Intensität: sst, sehr stark; st, stark; m, mittel; s, schwach

Tab. 4

CO-Valenzschwingungen von Tetracarbonyl-cis-bis(diphenylphosphin)-, Tetracarbonyl-diäthylaminoboryl-bis(diphenylphosphin)- und Tetracarbonyl-bis(dimethylamino)-bis(diphenylphosphino)-dibor-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs, gemessen in Cyclohexan

Verbindung	$\nu(\text{CO}) \text{ (cm}^{-1}\text{)}^*$
$(\text{CO})_4\text{Cr} \cdot (\text{PPh}_2\text{H})_2$	2015(st) 1929(st) 1909(ss) 1902(ss) 1950(sh)
$(\text{CO})_4\text{Mo} \cdot (\text{PPh}_2\text{H})_2^{**}$	2029(st) 1938(st) 1920(ss) 1913(ss)
$(\text{CO})_4\text{W} \cdot (\text{PPh}_2\text{H})_2$	2024(st) 1930(s) 1911(ss) 1904(ss) 1950(sh)
$(\text{CO})_4\text{Cr} \cdot (\text{PPh}_2)_2\text{BNEt}_2$	2016(m) 1930(st) 1910(st) 1904(ss)
$(\text{CO})_4\text{Mo} \cdot (\text{PPh}_2)_2\text{BNEt}_2$	2028(m) 1936(st) 1920(ss) 1911(st)
$(\text{CO})_4\text{W} \cdot (\text{PPh}_2)_2\text{BNEt}_2$	2024(m) 1930(st) 1911(ss) 1904(st)
$(\text{CO})_4\text{Cr} \cdot (\text{PPh}_2)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$	2016(m) 1930(st) 1911(ss) 1903(st)
$(\text{CO})_4\text{Mo} \cdot (\text{PPh}_2)_2\text{Br}_2(\text{NMe}_2)_2$	2027(m) 1936(st) 1919(ss) 1911(st)
$(\text{CO})_4\text{W} \cdot (\text{PPh}_2)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$	2024(m) 1930(st) 1912(ss) 1904(st)
$\{(\text{CO})_5\text{Cr} \}_2(\text{PEt}_2)_2\text{BNEt}_2$	2079(m) 2058(m,sh), 2056(st), 1972(s), 1950(st) 1942(ss), 1934(ss), 1910(s), 1897(s)

* Intensität: sst, sehr stark; st, stark; m, mittel; s, schwach;
ss, sehr schwach; sh, Schulter

** gemessen in Hexan

Tab. 5 NMR-Daten von $\text{PPh}_2 \cdot \text{B}(\text{NMe}_2)_2$ und $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PPh}_2\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$)

Verbindung	$\delta(^3\text{1P})^*$ (ppm)		$\delta(^{11}\text{B})^{**}$ (ppm)		$\delta(^1\text{H})^{***}$ Ph (ppm)	
	Lsm	C ₆ D ₆	Lsm	C ₆ D ₆	CH ₃ (ppm)	Lsm
$\text{PPh}_2 \cdot \text{B}(\text{NMe}_2)_2$	+47.6 ^{a)}	C ₆ D ₆	-41.3	C ₆ D ₆	-2.53	C ₈ D ₆
$(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{PPh}_2 \cdot \text{B}(\text{NMe}_2)_2$	-	-	-32.6	C ₆ H ₆	-2.30	C ₆ H ₆
	-	-	-	-	-2.52	CH ₂ Cl ₂
$(\text{CO})_5\text{Mo} \cdot \text{PPh}_2 \cdot \text{B}(\text{NMe}_2)_2$	-	-	-33.3	C ₆ H ₆	-2.25	C ₆ H ₆
	-	-	-	-	-2.53	CH ₂ Cl ₂

Standard: $^{85}\text{H}_3\text{PO}_4$ $^{**}\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$

a) $(^3\text{1P})$: PPh_2H : +41⁴⁸⁾

$^{***}\text{i-TMS}$

Tab. 6 NMR-Daten von $(\text{PET}_2)_2\text{BNet}_2$ und $[(\text{CO})_5\text{Cr}](\text{PET}_2)_2\text{BNet}_2$ gemessen in Benzol

Verbindung	$\delta(^3\text{1P})^*$ (ppm)		$\delta(^{11}\text{B})^*$ (ppm)		$^1\text{H-NMR}^*$		
			$\delta(\text{NCH}_2-)$ (ppm)	$\delta(\text{NCH}_2\text{CH}_2-)$ (ppm)	$\delta(\text{PCH}_2-)$ (ppm)	$\delta(\text{POH}_2\text{CH}_3)$ (ppm)	$^3\text{J}(\text{NCH}_2\text{CH}_3)$ (Hz)
$(\text{PET}_2)_2\text{BNet}_2$	+57.4 ^{**}	-50.9 ^{**}	-3.40	-	Multiplet		-
$\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}_2 \cdot (\text{PET}_2)_2\text{BNet}_2$	+17.4	-45.7	-3.12	-1.10	-1.87	-0.85	7.15

* Standard wie in Tabelle 5

^{**} a) in Substanz b) $\delta(^3\text{1P})$: PET_2H : +57⁴⁸⁾; $\text{PET}_2 \cdot \text{B}(\text{NMe}_2)_2$: +71.8⁴⁰⁾
c) $\delta(^{11}\text{B})$: $\text{PET}_2 \cdot \text{B}(\text{NMe}_2)_2$: -36.110)

Tab. 7 NMR-Daten von $(\text{PPh}_2)_2\text{BNEt}_2$ und $(\text{CO})_4\text{M} \cdot (\text{PPh}_2)_2\text{BNEt}_2$ gemessen in CH_2Cl_2

Verbindung	$\delta(^{31}\text{P})^*$ (ppm)	$\delta(^{11}\text{B})^*$ (ppm)	$\delta(\text{NCH}_2-)$ (ppm)	$\delta(\text{NCH}_2\text{CH}_3)$ (ppm)	$\delta(\text{Ph})$ (ppm)	$^3J(\text{NCH}_2\text{CH}_3)$ (Hz)
$(\text{PPh}_2)_2\text{BNEt}_2$	+37.1	-49.1	-3.15	-0.83	bei -7.22	7.08
$(\text{CO})_4\text{Cr} \cdot (\text{PPh}_2)_2\text{BNEt}_2$	-	-38.9	-3.01	-0.75	bei -7.46	7.18
$(\text{CO})_4\text{Mo} \cdot (\text{PPh}_2)_2\text{BNEt}_2$	-	-40.7	-3.02	-0.73	bei -7.37	7.22
$(\text{CO})_4\text{W}(\text{PPh}_2)_2\text{BNEt}_2$	-	-41.6	-3.03	-0.72	bei -7.30	7.23

* Standard wie in Tabelle 5

Tab. 8 NMR-Daten von $(\text{CO})_4\text{M} \cdot (\text{PPh}_2)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$ gemessen in CH_2Cl_2

M	$\delta(^{11}\text{B})^*$ (ppm)	$\delta(^1\text{H})^*$	
		CH_3 (ppm)	Ph (ppm)
Cr	-46.2	-2.41	-3.00
Mo	-46.4	-2.44	-2.98
W	-47.5	-2.48	-3.03

* Standard wie in Tabelle 5

Tab. 9

MASSENSPEKTRUM von $\{(CO)_5Cr\}_2(PEt_2)_2BNet_2$ (Massenzahl bez. auf ^{52}Cr)

Fragment				Fragment			
		Masse	rel. Int.			Masse	rel. Int.
A	$(CO)_{10}Cr_2P_2BNet_6^+$	645	22,4	H,	$(CO)_4CrP_2BNet_6^+$	425	11,2
B	$(CO)_9Cr_2P_2BNet_6^+$	617	2,0	I,	$(CO)_3CrP_2BNet_6^+$	397	2,0
C	$(CO)_8Cr_2P_2BNet_6^+$	589	0	J,	$(CO)_2CrP_2BNet_6^+$	369	6,1
D	$(CO)_7Cr_2P_2BNet_6^+$	561	1,0	K,	$(CO)CrP_2BNet_6^+$	341	65,3
E	$(CO)_6Cr_2P_2BNet_6^+$	535	8,2	L,	$CrP_2BNet_6^+$	313	100
F	$(CO)_5Cr_2P_2BNet_6^+$	505	31,6	M,	$CrP_2BNet_5H^+$	285	21,4
G	$(CO)_4Cr_2P_2BNet_6^+$	477	88,8	N,	$CrP_2BNet_4H_2^+$	257	(12,2)
H	$(CO)_3Cr_2P_2BNet_6^+$	449	39,8	O,	$CrP_2BNet_4H^+$	256	(7,1)
I	$(CO)_2Cr_2P_2BNet_6^+$	421	25,5	P,	$CrP_2BNet_4^+$	255	(10,2)
J	$(CO)Cr_2P_2BNet_6^+$	395	38,8	Q,	$CrP_2BNet_2C_2H_2^+$	225	(9,2)
K	$Cr_2P_2BNet_6^+$	365	52,0	Q _a ,	$CrPBNet_4^+$	224	(13,3)
L	$Cr_2P_2BNet_5H^+$	357	18,4	R,	$CrP_2BNet_2^+$	197	(8,2)
M	$Cr_2P_2BNet_4H_2^+$	309	16,3	S,	$CrP_2BNH_5^+$	142	(18,4)
N	$Cr_2P_2BNet_4H^+$	308	(11,2)	T,	$CrPBNH^+$	111	(7,1)
O	$Cr_2P_2BNet_4^+$	307	(20,4)				
P	$Cr_2P_2BNet_3H^+$	279	7,1	D''	$(CO)_7Cr_2P_2BNet_6^{++}$	280,5	0
Q	$Cr_2P_2BNet_2^+$	249	11,2	F''	$(CO)_5Cr_2P_2BNet_6^{++}$	252,5	5,1
R	$Cr_2PBNet_2^+$	218	15,3	H''	$(CO)_3Cr_2P_2BNet_6^{++}$	224,5	(13,3)
S	$CrPBNet_2^+$	166	22,4	J''	$(CO)Cr_2P_2BNet_6^{++}$	196,5	7,1
T	$CrPBNet^+$	157	21,4	K''	$Cr_2P_2BNet_6^{++}$	182,5	16,3
U	$CrPBet^+$	125	9,2	L''	$Cr_2P_2BNet_5H^{++}$	168,5	7,1
V	Cr^+	52	42,9	L ₁ ''	$CrP_2BNet_6^{++}$	156,5	2,0

Tab. 10

MASSENSPEKTRUM von $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{PPh}_2)_2\text{BNEt}_2$ (Massenzahl bez. auf ^{52}Cr)

	Fragment	Masse	rel. Int.
A	$(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{PPh}_2)_2\text{BNEt}_2^+$	617	2,3
B	$(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{PPh}_2)_2\text{BNEt}_2^+$	589	0,2
C	$(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{PPh}_2)_2\text{BNEt}_2^+$	551	3,0
D	$(\text{CO})\text{Cr}(\text{PPh}_2)_2\text{BNEt}_2^+$	533	2,3
E	$\text{Cr}(\text{PPh}_2)_2\text{BNEt}_2^+$	505	100
F	$\text{Cr}(\text{PPh}_2)\text{BNEt}_2^+$	320	6,6
G	$\text{PPh}_2\text{BNEt}_2^+$	268	20,5
H	$\text{PPh}_2\text{C}_4\text{H}_9^+$	242	14,5
I	PPh_2Et^+	214	9,2
J	PPh_2H^+	186	13,2
K	PPhH^+	109	27,8
L	C_6H_6^+	78	16,5
G'	$\text{Cr}(\text{PPh}_2)\text{BN}^+$	262	19,5
H'	$\text{Cr}(\text{PPh}_2)^+$	160	10,5
I'	Cr^+	52	21,6

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse. Analytische Charakterisierung der Penta-Carbonyl-Stannyl-diphenylphosphin-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs

Verbindung	Summenformel	Mol.-Gewicht ^a		Analyse Gef. (ber.) (%)				Schmp. (°C)	Farbe	Ausb. %(g)
		Ber.	Gef.	C	H	X				
(CO) ₅ Cr·PPh ₂ SnMe ₃	C ₂₀ H ₁₉ CrO ₅ PSn	541.0		43.20 (44.40)	3.55 (3.54)			108	Gelborange	49.1 ^b (1.59)
(CO) ₅ Cr·PPh ₂ SnMe ₂ Cl	C ₁₉ H ₁₆ ClCrO ₅ PSn	561.5	529	41.15 (40.44)	2.90 (2.88)	6.34 (6.31)		87 (Zers.)	Zitronengelb	68 (0.10)
(CO) ₅ Cr·PPh ₂ SnMe ₂ Br	C ₁₉ H ₁₆ BrCrO ₅ PSn	605.9	590	36.58 (37.66)	2.51 (2.66)	13.00 (12.19)		103	Gelb	70 (0.24)
(CO) ₅ Cr·PPh ₂ SnMeBr ₂	C ₁₈ H ₁₃ Br ₂ CrO ₅ PSn	670.8	700	32.18 (32.21)	2.00 (1.95)	24.5 (23.82)		122	Gelborange	63 (0.21)
(CO) ₅ Mo·PPh ₂ SnMe ₃	C ₂₀ H ₁₉ MoO ₅ PSn	585.0	580	40.53 (41.06)	3.30 (3.28)			98	Hellgelb	84.6 ^c (2.48)
(CO) ₅ Mo·PPh ₂ SnMe ₂ Cl	C ₁₉ H ₁₆ ClMoO ₅ PSn	605.4	584	37.24 (37.69)	2.83 (2.66)	5.91 (5.86)		94	Orange	39.6 (0.15)
(CO) ₅ Mo·PPh ₂ SnMe ₂ Br	C ₁₉ H ₁₆ BrMoO ₅ PSn	649.9	640	34.96 (35.12)	2.48 (2.48)	12.55 (12.29)		105	Rotgelb	72 (0.19)
(CO) ₅ Mo·PPh ₂ SnMeBr ₂	C ₁₈ H ₁₃ Br ₂ MoO ₅ PSn	714.7	717	29.87 (30.26)	1.90 (1.83)	22.41 (22.37)		102 (Zers.)	Orangegelb	52 (0.17)
(CO) ₅ W·PPh ₂ SnMe ₃	C ₂₀ H ₁₉ O ₅ PSnW	672.9	660	35.39 (35.67)	2.88 (2.84)			115	Hellgelb	53.4 ^b (1.62)
(CO) ₅ W·PPh ₂ SnMe ₂ Cl	C ₁₉ H ₁₆ ClO ₅ PSnW	693.3	690	32.44 (32.99)	2.17 (2.32)	5.16 (5.11)		107	Pastellgelb	65 (0.51)
(CO) ₅ W·PPh ₂ SnMe ₂ Br	C ₁₉ H ₁₆ BrO ₅ PSnW	737.8	744	30.56 (30.93)	2.30 (2.19)	11.20 (10.85)		118	Gelborange	60 (0.24)
(CO) ₅ W·PPh ₂ SnMeBr ₂	C ₁₈ H ₁₃ Br ₂ O ₅ PSnW	802.6		27.34 (26.95)	1.70 (1.63)	19.77 (19.11)		124	Gelborange	42 (0.14)

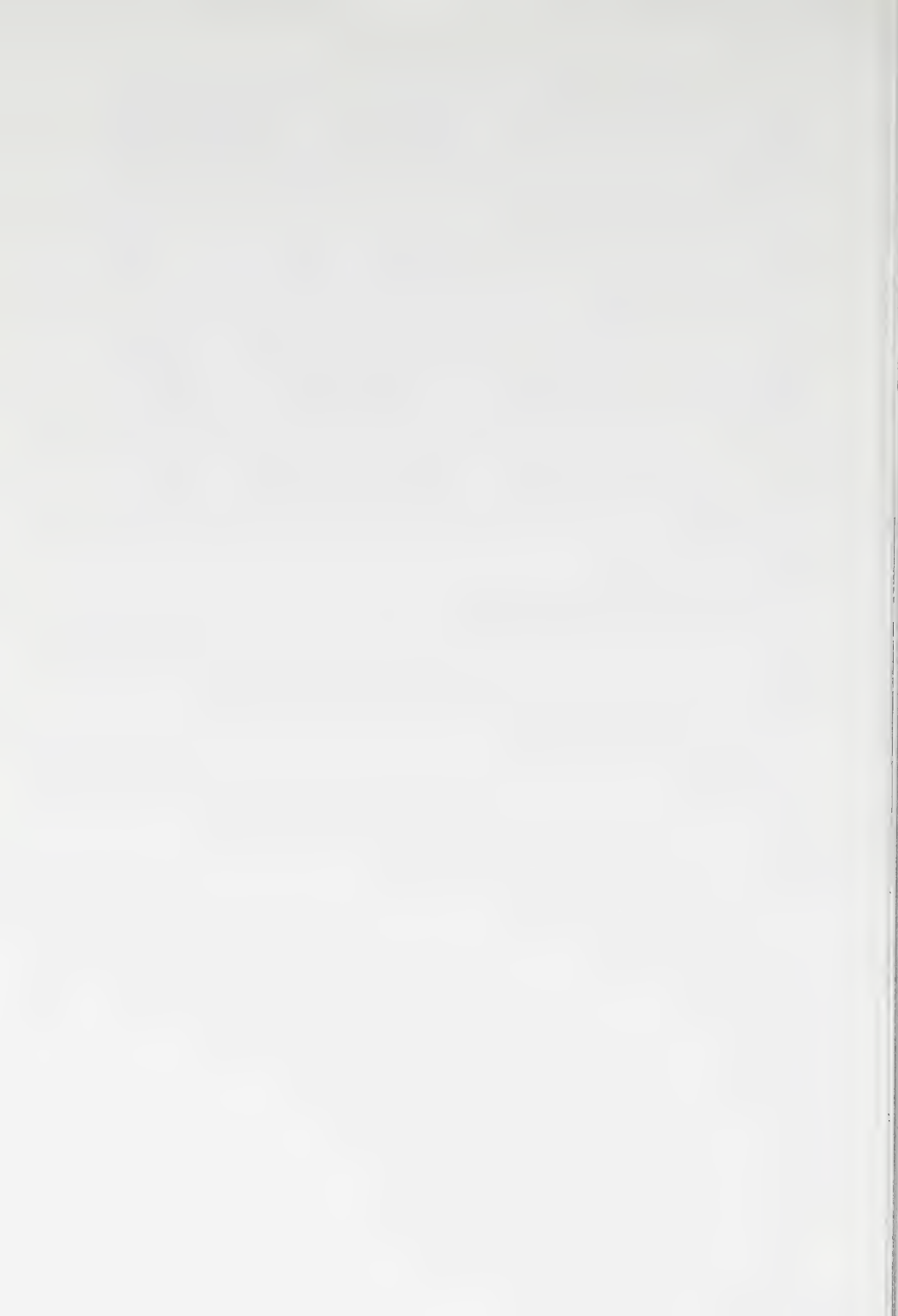
^aOsmometrisch in Benzol. ^bBezogen auf Ph₂PSnMe₃. ^cBezogen auf Piperidin-molybdän-pentacarbonyl.

Tab. 12 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse. Analytische Charakterisierung der Borylphosphine und Borylphosphin-Komplexe

Verbindung	Summenformel	Analyse Gef. (ber.) % C H N	Schmp. (°C)	Farbe	Ausb. % (±)
$\text{PPh}_2 \cdot \text{B}(\text{NMe}_2)_2$	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{BN}_2\text{P}$	66.71 (67.65)	121/10 ⁻² (Sdp)	ohne	80 (11,1)
$(\text{CO})_5\text{CrPPh}_2 \cdot \text{B}(\text{NMe}_2)_2$	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{BCrN}_2\text{O}_5\text{P}$	53.14 (52.95)	145	hellgelb	50 (0,47)
$(\text{CO})_5\text{MoPPh}_2 \cdot \text{B}(\text{NMe}_2)_2$	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{BMoN}_2\text{O}_5\text{P}$	46.95 (48.49)	134 (Zers)	weiß	30 (0,64)
$(\text{CO})_5\text{WPPh}_2 \cdot \text{B}(\text{NMe}_2)_2$	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{BN}_2\text{O}_5\text{PW}$	4.05 (4.26)	128 (Zers)	orange-gelb.	2 (0,02)
$(\text{PEt}_2)_2\text{BNEt}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{BNP}_2$	40.81 (41.48)	82/10 ⁻³ (Sdp)	grün-gelb	80 (5,5)
$\left\{ (\text{CO})_5\text{Cr} \right\}_2 (\text{PEt}_2)_2\text{BNEt}_2$	$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{BCr}_2\text{NO}_{10}\text{P}_2$	54.87 (55.20)	139 (Zers)	hellgelb	13 (0,04)
$(\text{PPh}_2)_2\text{BNEt}_2$	$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{BNP}_2$	40.20 (40.96)	—	grün-gelb	quant.
$(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{PPh}_2)_2\text{BNEt}_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{BCrNO}_4\text{P}_2$	72.76 (79.62)	213 (Zers)	rot	18 (0,19)
$(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PPh}_2)_2\text{BNEt}_2^a$	$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{BMoNO}_4\text{P}_2$	66.08 (62.26)	185 Zers. ab 135°	orangerot	10 (0,09)
$(\text{CO})_4\text{W}(\text{PPh}_2)_2\text{BNEt}_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{BNO}_4\text{P}_2\text{W}$	59.24 (58.15)	Zers. ab 158°	orange	15 (0,11)
$(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{PPh}_2)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2^b$	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{CrN}_2\text{O}_4\text{P}_2$	48.08 (51.31)	196 (Zers)	orange	16 (0,13)
$(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PPh}_2)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{BMoN}_2\text{O}_4\text{P}_2$	52.78 (51.35)	196 (Zers)	gelb	26 (0,33)
$(\text{CO})_4\text{W}(\text{PPh}_2)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{W}$	51.32 (55.36)	162 (Zers)	gelb	37 (0,35)

^a % Mo: 11.11 (AAS), (14.51) ^b % Cr: 6.89 (AAS), (8.07); % B 4.85 (3.36)

5. Beschreibung der Versuche



3.1 Allgemeines

Die Versuche wurden unter sauerstofffreiem, trockenem Stickstoff durchgeführt⁴⁹⁾. Die Lösungsmittel wurden nach bekannten Methoden gereinigt und absolutiert⁵⁰⁾.

Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts oder der Fa. Dr. F. Pascher (Bonn) ausgeführt, und Halogenid durch registrierende Potentiometrie bestimmt. Molekulargewichte ermittelte man osmotrisch und Schmp. mit einem "Mel-Temp" Gerät.

IR-Spektren registrierte ein Perkin-Elmer-IR-Spectrograph 325, ¹H-NMR ein Varian A60-Gerät, ³¹P-NMR-Spektren mit ¹H-Rauschen-entkopplung sowie ¹¹B-NMR-Spektren ein Varian HA-100-Kernresonanzspektrometer und Massenspektren ein Atlas CH7-Gerät bei 70 eV.

3.2 Ausgangsmaterialien

Nach Literaturvorschriften wurden hergestellt:
PPh₂H⁵¹⁾, Ph₂P·SnMe₃¹¹⁾ aus Me₃Sn·NMe₂⁵²⁾ und PPh₂H, Aminoborane^{6,10)}, (PEt₂)₂BNEt₂⁷⁾, B₂(NMe₂)₂Cl₂⁴³⁾, (CO)₅Cr·NCCH₃⁵³⁾, (CO)₅Mo (Piperidin)⁵⁴⁾, (CO)₄Mo(nor-C₇H₈)⁵⁵⁾ und (CO)₃Mo(C₇H₈)⁵⁶⁾.

5.3. Stannylphosphin-Komplexe

Bezüglich Analysenwerte, Schmp. usw. siehe Tabelle 11

3.3.1 Pentacarbonyl-trimethylstannyldiphenylphosphin-Komplexe des Chroms und Wolframs

10 mMol $M(CO)_6$ ($M=Cr, W$) wurden in 160 ml frisch über $LiAlH_4$ destilliertem Tetrahydrofuran gelöst und unter Rühren und Kühlen mit Wasser mit einem Quarz-Hochdruckbrenner, Typ Hanau Q 150 bis zur Abspaltung von 10 mMol CO bestrahlt. Die dafür erforderliche Zeit beträgt etwa 30 Min. Zur Reaktionslösung fügte man 6 mMol Ph_2PSnMe_3 und entfernte nach 1/2 Stde Rühren das Lösungsmittel und nicht umgesetztes Metallhexacarbonyl bei 40° im Hochvakuum. Der Rückstand wurde in Pentan aufgenommen und nach dem Filtrieren das Filtrat bis zur eben beginnenden Kristallisation eingeengt. Die bei -20° abgeschiedenen Kristalle wurden mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

3.3.2 Pentacarbonyl-trimethylstannyldiphenylphosphin-molybdän(0)

1.61 g Piperidinmolybdänpentacarbonyl (5 mMol) und 20 ml Benzol versetzte man bei Raumtemperatur unter Rühren mit 5 mMol Ph_2PSnMe_3 . Nach 4 Stdn entfernte man **alles Flüchtige im Hochvakuum**, fügte zum Rückstand 20 ml Benzol und 1.5 mMol Ph_2PSnMe_3 und verjagte nach weiteren 4 Stdn Lösungsmittel und Piperidin bei 10^{-3} mm Hg. Umkristallisieren des Rückstandes aus Pentan lieferte hellgelbes $(CO)_5MoPPh_2SnMe_3$.

3.3.3 Darstellung von $(CO)_5M \cdot PPh_2SnMe_2Cl$ ($M = Cr, Mo, W$)

Etwa 0,5 mMol $(CO)_5M \cdot PPh_2SnMe_3$ löste man in 5 ml Benzol und tropfte unter Rühren 4 ml einer 1.1 mMol BCl_3 -Lösung in Pentan hinzu. Das Gemisch wurde dann 10 Stdn bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile kristallisierte man die Verbindungen $(CO)_5M \cdot PPh_2SnMe_2Cl$ aus Pentan bei -20° um.

3.3.4 Darstellung von $(CO)_5M \cdot PPh_2SnMe_2Br$ ($M = Cr, Mo, W$)

0.5 mMol $(CO)_5M \cdot PPh_2SnMe_3$ wurden in 5 ml Benzol mit BBr_3 im Molverhältnis 1/1 versetzt und das Gemisch 7 Stdn gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie vorstehend. Im Falle von $M = Mo$ führte erst zweimaliges Umkristallisieren zu einem reinen Produkt.

3.3.5 Darstellung von $(CO)_5M \cdot PPh_2SnMeBr_2$ ($M = Cr, Mo, W$)

0.5 mMol $(CO)_5M \cdot PPh_2SnMe_3$ brachte man in 5 ml Benzol mit 1.5 mMol BBr_3 zur Reaktion. Nach 16 Stdn wurde alles Flüchtige im Vakuum entfernt und der Rückstand von $(CO)_5M \cdot PPh_2SnMeBr_2$ aus Pentan umgelöst. Im Falle von $M=W$ erfolgte die Aufarbeitung erst nach 36 Stdn.

3.4 Diphenylphosphin-Komplexe

3.4.1 Darstellung von Pentacarbonyl-diphenylphosphin-wolfram(0)

1.75 g (5 mMol) $W(CO)_6$ wurden in 160 ml frisch über $LiAlH_4$ destilliertem THF unter Rühren und Kühlen mit Wasser mit einem Quarz-Hochdruckbrenner bis zur Abspaltung von 112 ml (5 mMol) CO (20 Minuten) bestrahlt. Zur Reaktionslösung fügte man dann 0.6 ml (0.73 g, 4 mMol) PPh_2H und entfernte nach 1/2 Stde Rühren das Lösungsmittel und nicht umgesetztes $W(CO)_6$ bei $40^\circ C$ im HV. Der Rückstand wurde aus 75 ml Pentan bei $-20^\circ C$ umkristallisiert. Ausbeute: 1.35 g (50% bez. auf PPh_2H). Es wurde durch Vergleich mit dem in der Literatur⁴⁷⁾ angegebenen Schmp. ($90-92^\circ C$) und IR-Spektrum charakterisiert.

3.4.2 Darstellung von $(CO)_4M(PPh_2H)_2$ ($M = Cr, Mo, W$)

Mit der weiter unten beschriebenen Vorrichtung wurden die Metallhexacarbonyle und PPh_2H (Molverhältnis 1:2.4) in 10 ml $n-Bu_2O$ unter Rückfluß gekocht. Nach der Abspaltung der berechneten Menge CO entfernte man alles Flüchtige im HV. Der

Rückstand wurde mit Pentan gewaschen und dann aus Äther/Pentan umkristallisiert. Die neuen Verbindungen $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{PPh}_2\text{H})_2$ und $(\text{CO})_4\text{W}(\text{PPh}_2\text{H})_2$ wurden durch CH-Analyse charakterisiert und $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PPh}_2\text{H})_2$ durch Vergleich mit dem in der Literatur⁴⁷⁾ angegebenen Schmp. ($95-98^\circ\text{C}$) und dem IR-Spektrum.

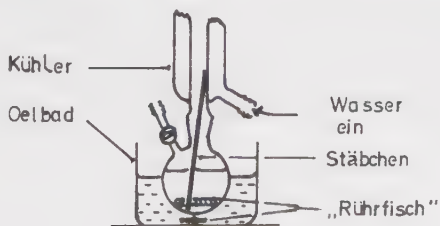
M	$\text{M}(\text{CO})_6$ g (mmol)	PPh_2H ml (mmol)	CO ml (mmol)	Zeit (Std)	Ausbeute %(g)
Cr	1.5 (7)	2.4 (16)	310 (14)	21	55 (2.0)
Mo	1.3 (5)	1.7 (12)	224 (10)	2	50 (1.3)
W	1.7 (5)	1.7 (12)	224 (10)	27	20 (0.7)

$(\text{CO})_4\text{M}(\text{PPh}_2\text{H})_2$ M	Summenformel	Analyse Gef. (ber.) %		Farbe	Schmp. ($^\circ\text{C}$)
		C	H		
Cr	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{CrP}_2$	62.13 (62.67)	3.89 (4.13)	hellgelb	102-5
Mo	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{MoP}_2$	-	-	gelb	95-8 ⁴⁷⁾
W	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{W}_2$	50.20 (50.32)	2.80 (3.52)	orange gelb	107-8

Metallcarbonyl-Komplexe: Darstellung mittels der "thermischen Methode"

Obwohl es sich um die bekannteste Methode handelt, nämlich das Metallcarbonyl in siedenden Lösungsmittel mit dem Liganden zur Reaktion zu bringen, bietet die experimentelle Durchführung Schwierigkeiten⁵⁷⁾. Das Problem liegt darin, daß das Metallhexacarbonyl aus der Reaktionslösung heraussublimiert (ab 80°C für $\text{Mo}(\text{CO})_6$, niedriger für $\text{Cr}(\text{CO})_6$), was nicht nur zu einem Verlust an $\text{M}(\text{CO})_6$ in der Lösung führt, sondern unter Umständen auch zur Blockierung des Rückflußkühlers. Um diese Schwierigkeit zu überwinden, wurde das Reaktionsgefäß geschüttelt⁵⁸⁾ oder das absublimierte $\text{M}(\text{CO})_6$ aus dem Kühler mit einem Stab in die Lösung zurückgeführt¹⁸⁾. Letzteres verbindet sich aber mit der Gefahr, daß Luft in das Reaktions-

gefäß eindringt. Strohmeier entwarf daher Umlaufapparaturen^{59,60)}, die aber auch nach Verbesserung durch Werner⁶¹⁾ nur mühsam zu verwenden sind. Ein "Carbonylfeger" wurde in der Literatur⁶²⁾ beschrieben. Ehrl und Vahrenkamp haben ein elegantes KPG-Rührwerk zu diesem Zweck entwickelt⁶³⁾, das sich zum Rücktransport des $M(CO)_6$ in die Lösung als recht effektiv erweist. Dies bedarf aber eines Rührmotors, der sehr langsam drehen kann, und es kommt hinzu, daß die Anfertigung des Rührers schwierig ist. Neuerdings beschrieben Hsieh und Mitarbeiter eine dem Soxhlet-Extraktor ähnliche Einrichtung⁶⁴⁾. Eine primitive, jedoch zweckmäßige Carbonylbeseitigung wird möglich, wenn man zu der mit einem "Magnetrührfisch" gerührten Lösung einfach ein Stäbchen zugebt, z.B. ein Stück aus dem Drehband einer Fraktionierungskolonnen, das bis zum Kühlmantel des Kühlers reicht (siehe Abbildung). Mit dieser Vorrichtung wurden die Verbindungen $(CO)_5Mo \cdot PPh_2B(NMe_2)_2$ und *cis*- $(CO)_4M(PPh_2H)_2$ ($M = Cr, Mo, W$) hergestellt.



3.5 Borylphosphine

3.5.1 Darstellung von $Ph_2P \cdot B(NMe_2)_2$

Bei $-40^\circ C$ wurden 7.0 ml (6.9 g, 51 mMol) $ClB(NMe_2)_2$ zu einer gerührten $LiPEt_2$ -Lösung (aus 9.5 g (51 mMol) PPh_2H in 100 ml Äther) eingetropft. Nach Auftauen wurde abgefrittet und alles Flüchtige im HV verjagt. Bei der anschließenden Destillation gingen 11.1 g (80% d.Th.) $Ph_2P \cdot B(NMe)_2$ beim $Kp_{10^{-2}} \ 121^\circ C$ über (vgl. Tabelle 12).

3.5.2 Darstellung von $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{BNEt}_2$

Bei -20°C wurde eine Lösung von 6.3 mMol LiPPh_2 (aus 1.1 ml PPh_2H in 10 ml Äther) zu einer gerührten Lösung von 0.33 ml (3.2 mMol) Cl_2BNEt_2 in 5 ml Äther eingetropft. Nach Auftauen wurde alles Flüchtige im HV verjagt und der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen. Man filtrierte dann über einer G4-Fritte ab und entfernte das CH_2Cl_2 . Zurück blieb das zähfeste grün-gelbe und analysenreine Produkt (vgl. Tabelle 12).

3.5.3 Darstellung von $\{\text{B}(\text{PEt}_2)_3\}_2$

Eine Suspension von LiPEt_2 wurde aus 3.86 g (43 mMol) PEt_2H in 10 ml Äther und 25.4 ml einer 1.69 M Lösung von n-BuLi in Hexan gewonnen. Zu dieser Suspension gab man 2.03 g (14.3 mMol) $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{OEt}_2$ in 10 ml Äther bei -80°C unter Rühren zu. Das Umsetzungsgemisch ließ man über Nacht auftauen. Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile gab man 20 ml Benzol zu und filtrierte über einer G4-Fritte vom Unlöslichen ab. Das Filtrat wurde dann auf ca. 3 ml eingeeengt. Die dabei ausgefallenen Kristalle wurden isoliert und mit Pentan gewaschen. Schmp. ab 164° (Zers.) (Lit.⁴⁶⁾ 148° , bei dieser Darstellung wurde $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{BCl}_3$ als Boranderivat eingesetzt). Ausbeute: 1.3 g (ca. 35% d.Th.)

Analyse: gef. (ber. $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{P}_3\text{B}$) %.

C 50.14(51.83); H 10.18(10.87); B 4.02(3.90)

NMR-Spektrum: $\delta(^{11}\text{B})$: +16.0 ppm bez. auf $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$

$\delta(^{31}\text{P})$: + 6.3 ppm, +50.6 ppm (Int. ca. 1:2)
bez. auf 85% H_3PO_4

3.5.4 Versuch zur Darstellung von $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$

Zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 0.26 ml (1.44 mMol) $\text{Cl}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$ in 5 ml Äther wurde eine Lösung von 2.9 mMol LiPPh_2 (aus 0.5 ml PPh_2H) in Äther/Hexan (10 ml + 1.8 ml) zugeetropft. Nach Auftauen wurde alles Flüchtige im HV verjagt und der Rückstand aus CH_2Cl_2 bei -20° umkristallisiert. Über Nacht fielen farblose Kristalle aus, deren Schmp. ($96-156^\circ$),

^1H -NMR und ^{11}B -NMR-Spektrum auf das Vorliegen eines Gemisches hinweisen (vgl. 2.2.1)

Analyse: gef. (ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{N}_2\text{P}_2$) %
C 67.09(70.4); H 6.59(6.72); N 5.84(5.83)

3.6 Aminoborylphosphin-Komplexe

Bezüglich Analysenwerte, Schmp. usw. siehe Tabelle 12

3.6.1 Pentacarbonyl-bis(dimethylamino)boryldiphenylphosphinchrom(0)

Bei ZT wurden 0.52 g (1.85 mMol) $\text{Ph}_2\text{P}\cdot\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ zu einer Suspension von 0.44 g (1.9 mMol) $(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{NCH}_3$ in 20 ml Hexan zugegeben und 3 Stdn kräftig gerührt. Dabei entstand eine klare, grüngelbe Lösung. Anschließend wurde alles Flüchtige im HV abgezogen und das zurückbleibende grüngelbe Öl aus CH_2Cl_2 /Pentan (1+8) bei -20°C umkristallisiert. Nach 3 Tagen erhielt man 0.47 g hellgelbe Kristalle von $(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{PPh}_2\text{B}(\text{NMe}_2)_2$.

3.6.2 Pentacarbonyl-bis(dimethylamino)boryldiphenylphosphinmolybdän(0)

Wie im Falle von $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PPh}_2\text{H})_2$ wurden in 10 ml $n\text{-Bu}_2\text{O}$ 1.1 g (4.2 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 1.0 ml (1.0 g, 3.5 mMol) $\text{Ph}_2\text{P}\cdot\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ zur Reaktion gebracht. Der nach Abziehen alles Flüchtigen verbleibende weiße Rückstand wurde aus CH_2Cl_2 /Äther (10 ml + 10 ml) bei -20°C umkristallisiert.

3.6.3 Pentacarbonyl-bis(dimethylamino)boryldiphenylphosphinwolfram(0)

Zu einer auf -20°C gekühlten Äther/Hexan-Lösung von $\{(\text{CO})_5\text{WPPH}_2\}\text{Li}$ (aus 0.89 g (1.7 mMol) $(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{PPh}_2\text{H}$) wurden 0.25 ml (1.7 mMol) $\text{B}(\text{NMe}_2)_2\text{Br}$ zugetropft. Nach 3 Stdn wurde alles Flüchtige im HV verjagt und der Rückstand aus Äther/Pentan (8 ml + 16 ml) bei -20° umkristallisiert. Nach 4 Tagen wurden ca. 20 mg (ca. 2% d.Th.) orangegelbe Kristalle von $(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{PPh}_2\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ isoliert.

3.6.4 PP'-Diäthylamino-bis(diäthylphosphino)boran-
bis(pentacarbonylchrom(0))

0.13 ml (0.11 g, 0.43 mMol) $(Et_2P)_2BNEt_2$ und 0.20 g (0.86 mMol) $(CO)_5Cr \cdot NCCH_3$ in 25 ml Pentan wurden bei ZT 6 Stdn gerührt. Dabei ging das schwerlösliche $(CO)_5Cr \cdot NCCH_3$ in Lösung. Nachdem alles Flüchtige im HV entfernt war, wurde der ölige Rückstand aus 15 ml Pentan umkristallisiert.

3.6.5 Tetracarbonyl-diäthylaminoboryl-bis(diphenylphosphin)-
und Tetracarbonyl-bis(dimethylamino)-bis(diphenylphos-
phino)-dibor-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs

Bei $-20^\circ C$ wurde Cl_2BNEt_2 bzw. $Cl_2B_2(NMe_2)_2$ unter Rühren zu einer Lösung von $cis-Li_2\{(CO)_4M(PPh_2)_2\}$, aus $(CO)_4M(PPh_2H)_2$ in 10 ml THF und der äquivalenten Menge n-BuLi-Lösung in Hexan (siehe unten), zugetropft. Dabei fiel nach ca. 15 Min. ein gelblicher Niederschlag aus (im Falle von $M = Cr, Mo$; für $M = W$ blieb die Lösung klar). Es wurde 1 Stde weiter gerührt und dann bei Temperaturen unter $0^\circ C$ alles Flüchtige im HV entfernt. Der Rückstand wurde dann mit etwas Äther gewaschen und anschließend aus CH_2Cl_2 /Äther bei $-20^\circ C$ umkristallisiert. Die folgende Tabelle gibt die Ansätze der Umsetzungen wieder:

M	$(CO)_4M(PPh_2H)_2$ g (mMol)	Cl_2BNEt_2 g (mMol)	$Cl_2B_2(NMe_2)_2$ g (mMol)
Cr	0.86 (1.6) 0.62 (1.2)	0.18 (1.6) -	- 0.21 (1.2)
Mo	0.71 (1.2) 0.98 (1.7)	0.14 (1.2) -	- 0.31 (1.7)
W	0.65 (0.97) 0.70 (1.1)	0.11 (0.97) -	- 0.18 (1.1)

3.7 $\{B(PEt_2)_3\}_2$ -haltige Komplexe

3.7.1 Umsetzung von $\{B(PEt_2)_3\}_2$ mit $(CO)_4Mo(nor-C_7H_8)$

0.19 g (0.63 mMol) $(CO)_4Mo(nor-C_7H_8)$ und 0.17 g (0.32 mMol) $\{B(PEt_2)_3\}_2$ wurden in 2.5 ml Benzol kräftig gerührt. Nach 10 Min. fielen gelbe Mikrokristalle aus. Nach weiteren 2 Stdn gab man zum Umsetzungsgemisch 10 ml Pentan. Die abgetrennten Kristalle wurden abgefrittet und mit ca. 5 ml Pentan gewaschen. Ausbeute: 0.2 g (ca. 60% d.Th.). Das Produkt zeigte keinen scharfen Schmp.; es wurde ab 145° orange, bei 340° schwarz.

Analyse: gef.(ber.für $(CO)_4Mo \cdot \{B(PEt_2)_3\}$: $C_{16}H_{30}BMoO_4P_3$) %
C 40.67(39.54); H 6.58(6.22)

$\delta(^{11}B)$: +13.5 ppm (bez. auf $Et_2O \cdot BF_3$)
 $\nu(CO)$ cm^{-1} : 1999(ss), 1895(s,br), 1887(s,br), 1873(s,br)
(gemessen in CH_2Cl_2)

3.7.2 Umsetzung von $\{B(PEt_2)_3\}_2$ mit $(CO)_3Mo(C_7H_8)$

0.28 g (1 mMol) $(CO)_3Mo(C_7H_8)$ und 0.28 g (1/2 mMol) $\{B(PEt_2)_3\}_2$ wurden in 15 ml n-Bu₂O bei 90°-100°C erhitzt. Nach 2 Tagen wurde alles Flüchtige aus der schwarz gewordenen Lösung im HV bei ZT abgezogen. Der Rückstand bestand aus gelben Kristallen und einem braunschwarzen Öl. Es wurde aus Toluol bei -20° umkristallisiert. Nach 3 Tagen schieden sich pastellgelbe Nadelchen ab, die mit Pentan bei -20° gewaschen wurden. Ausbeute: 25 mg (6% d.Th.). Schmp. 230°(Zers.)

Analyse: gef.(ber.für $(CO)_3Mo\{B(PEt_2)_3\}$: $C_{15}H_{30}BMoO_3P_3$) %
C 37.87(35.60); H 6.23(5.97)

$\nu(CO)$ cm^{-1} : 2001(m), 1903(m), 1877(s)
(gemessen in Cyclohexan)

4. Zusammenfassung

Stannylphosphin-Pentacarbonyl-Metall-Komplexe

Das Phosphin $\text{Ph}_2\text{P}\cdot\text{SnMe}_3$ läßt sich durch Umsetzung von PPh_2H mit $\text{Me}_3\text{Sn}\cdot\text{NMe}_2$ gewinnen. Aus diesem Liganden werden die Komplexe $(\text{CO})_5\text{M}\cdot\text{PPh}_2\text{SnMe}_3$ im Falle von $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ durch das indirekte photochemische Verfahren dargestellt; für $\text{M} = \text{Mo}$ ist der Komplex besser durch Verdrängungsreaktion mit $(\text{CO})_5\text{Mo}(\text{piperidin})$ herzustellen. Diese Stannylphosphin-Komplexe setzen sich auch mit BCl_3 -Überschuß unter Bildung von $(\text{CO})_5\text{M}\cdot\text{PPh}_2\text{SnMe}_2\text{Cl}$ um. Hingegen vermag BBr_3 in benzolischer Lösung bis zu zwei Methylgruppen vom Zinn-Atom zu verdrängen. Die Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{PPh}_2\text{SnMe}_3$ mit BJ_3 liefert $(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{PPh}_2\text{SnJ}_3$.

Die Halogenstannylphosphin-Metallpentacarbonyle sind luftempfindlich. Die Stabilität nimmt in Richtung von $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ab. Während die Chrom-Komplexe unter Stickstoff intakt bleiben, zersetzt sich $(\text{CO})_5\text{Mo}\cdot\text{PPh}_2\text{SnMe}_2\text{Cl}$ mit Farbvertiefung. Ebenfalls werden $(\text{CO})_5\text{M}\cdot\text{PPh}_2\text{SnMeBr}_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) schwarzbraun. Dem Gang der Lewis-Acidität von Organylzinnhalogeniden entsprechend, nimmt die Akzeptorstärke des Zinn-Atoms in der Reihenfolge $\text{Me}_3\text{Sn}- < \text{ClMe}_2\text{Sn}- < \text{BrMe}_2\text{Sn}- < \text{Br}_2\text{MeSn}-$ zu, wie man den IR-Spektren entnehmen kann. Die NMR-Spektren ergeben eine ähnliche Reihenfolge für den s-Charakter der $\text{Sn}-\text{CH}_3$ -Bindung. Ferner lassen sich die Kopplungskonstanten $J(^{117}\text{SnCH})$ und $J(^{119}\text{SnCH})$ durch ihre Abhängigkeit vom s-Charakter der $\text{Sn}-\text{C}$ -Bindung erklären.

Borylphosphin-Metall-Komplexe

Die neuen Borylphosphine $\text{Ph}_2\text{P}\cdot\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ und $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{BNet}_2$ werden aus LiPPh_2 und $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ bzw. Cl_2BNet_2 dargestellt. Hingegen gelang es nicht, $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$ zu synthetisieren. $(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{PPh}_2\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ und $\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}_2\cdot(\text{Pet}_2)_2\text{BNet}_2$ werden durch Verdrängung von CH_3CN aus $(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{NCCCH}_3$ gewonnen. $(\text{CO})_5\text{Mo}\cdot\text{PPh}_2\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ erhält man bei der thermischen Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit dem Liganden in $n\text{-Bu}_2\text{O}$. Das Wolfram-Analoge

entsteht in geringer Ausbeute bei der Umsetzung von $\text{Li}\{(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{PPh}_2\}$ mit $\text{BrB}(\text{NMe}_2)_2$. Verbindungen der allgemeinen Formel $(\text{CO})_4\text{MLL}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ und $\text{LL} = (\text{Ph}_2\text{P})_2\text{BNEt}_2$ bzw. $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$) sind über $\text{Li}_2\{(\text{CO})_4\text{M}(\text{PPh}_2)\}$ und Cl_2BNEt_2 bzw. $\text{Cl}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$ zu erhalten.

Die CO-Valenzschwingungen der Boryldiphenylphosphin-Komplexe sind im Vergleich zu den von Diphenylphosphinen nach größeren Wellenzahlen verschoben. Das ^{11}B -NMR-Signal des Liganden wird durch Koordination an den Metallcarbonylen immer Hochfeldverschoben; ebenso beobachtet man eine Hochfeldverschiebung der Proton-Signale der am N-Atom gebundenen Alkylgruppe im ^1H -NMR-Spektrum. Diese Beobachtungen sind durch eine Metall-Bor-Wechselwirkung zu erklären.

Die Umsetzung von $\{ \text{B}(\text{Pet}_2)_3 \}_2$ mit $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{nor-C}_7\text{H}_8)$ ergab einen Zweikern-Komplex $(\text{CO})_4\text{Mo}\cdot\{ \text{B}(\text{Pet}_2)_3 \}_2\cdot\text{Mo}(\text{CO})_4$. Wahrscheinlich entstand eine Verbindung $(\text{CO})_3\text{Mo}\cdot(\text{Pet}_2)_3\text{B}$ bei der Umsetzung von $\{ \text{B}(\text{Pet}_2)_3 \}_2$ mit $(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{C}_7\text{H}_8)$, d.h. dimeres Phosphinoboran kann bei geeigneten Akzeptoren als monomerer Ligand stabilisiert werden.

5. Literaturverzeichnis

- 1) M.A. Besson, Compt. rend. 113, 78 (1891)
- 2) E.L. Muetterties, ed., "The Chemistry of Boron and its Compounds", Wiley, 1967
- 3) H. Steinberg und R.J. Brotherton "Organoboron Chemistry", Vol. 2, Interscience-Wiley, 1967
- 4) R.I. Wagner, et al., Phosphinoborine Polymers, WADC Technical Report, 52-126, Part 1 (1957). 2(1958), 3(1959), Wright Air Development Centre, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, U.S.A.
- 5) A.L. McCloskey in "Inorganic Polymers", F.G.A. Stone und W.A.G. Graham ed., Academic Press, 1962
- 6) H. Nöth und W. Schrägle, Chem. Ber., 97, 2218 (1964)
- 7) H. Nöth und W. Schrägle, Chem. Ber., 97, 2374 (1964)
- 8) K. Margiolis, Diplomarbeit, Universität Marburg/Lahn, 1969
- 9) F.A. Cotton und G. Wilkinson, "Anorganische Chemie", 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1974
- 10) B. Wrackmeyer, Dissertation, Universität München, 1973
- 11) H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organometall. Chem. 12, 23 (1968)
- 12) M.F. Hawthorne, Pure Appl. Chem., 29, 547 (1972)
- 13) N.N. Greenwood and I.M. Ward, Chem. Soc. Rev., 3, 231 (1974)
- 14) H. Nöth und W. Regnet, Z. anorg. allg. Chem., 352, 1 (1967)
- 15) M. Schotti und H. Werner, J. Organometall. Chem., 81, C, 17 (1974)
- 16) H. Nöth und U. Schuchardt, J. Organometall. Chem., 24, 435 (1970)
- 17) G.E. Herberich und H.J. Becker, Z. Naturforsch. 29b, 439 (1974)
- 18) T.A. Magee, C.N. Mathews, T.S. Wang und T.H. Wotiz, J. Amer. Chem. Soc., 83, 3200 (1961)
- 19) W. Strohmeier und F.-J. Müller, Chem. Ber., 102, 3608 (1969)
- 20) D.J. Darensborg und T.L. Brown, Inorg. Chem., 7, 1679 (1968)
- 21) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 103, 3563 (1970)
- 22) P.M. Treichel, W.M. Douglas und W.K. Dean, Inorg. Chem., 11, 1615 (1972)
- 23) W. Becker und H. Nöth, Chem. Ber., 105, 1962 (1972)
- 24) H. Schumann, O. Stelzer, J. Kuhlmei und U. Niederreuther, Chem. Ber., 104, 993 (1971)
- 25) z.B. H. Nöth und W. Schrägle, Z. Naturforsch., 16b, 473 (1961)
- 26) H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organometall. Chem., 11, 399 (1968)
- 27) A.G. Massey in Adv. Inorg. Chem. Radiochem., H.J. Emeleus und A.G. Sharpe eds., 10, 1 (1967)

- 28) K.Niedenzu, *Organometal.Chem.Rev.*, 1, 305 (1966)
- 29) G.R.Dobson, I.W.Stolz und R.K.Sheline, *Adv.Inorg.Chem.Radiochem.* 8, 1 (1966)
- 30) L.M.Haine und M.H.B.Stiddard, *Adv.Inorg.Chem.Radiochem.* 12, 53 (1969)
- 31) R.J.Ingrahm, S.D.Rosenberg und H.Gilman *Chem.Rev.*, 60, 459 (1960)
- 32) I.R.Beattie, *Quart.Rev.*, 17, 382 (1963)
- 33) J.F.Nixon und A.Pidcock, *Ann.Rep.NMR Spectroscopy*, 2, 345 (1969)
- 34) H.Spiesecke und W.G.Schneider, *J.Chem.Phys.*, 35, 722 (1961)
- 35) M.L.Maddox, S.L.Stafford und H.D.Kaes, *Adv.Organometall. Chem.*, 2, 1 (1965)
- 36) J.Lorberth und H.Vahrenkamp, *J.Organometall.Chem.*, 11, 111 (1968)
- 37) J.R.Holmes und H.D.Kaes, *J.Amer.Chem.Soc.*, 83, 3903 (1961)
- 38) H.Schumann und H.J.Kroth, *Z.Naturforsch.*, 29b, 573 (1974)
- 39) G.W.Smith, *J.Chem.Phys.*, 39, 2031 (1963)
- 40) W.McFarlane und D.S.Tycroft, *J.Chem.Soc.Dalton* 1977(1974)
- 41) W.Meister, Dissertation, Universität München, 1963
- 42) W.Schrägle, Dissertation, Universität München, 1963, Seite 26, Fußnote
- 43) H.Nöth, H.Schick und W.Meister, *J.Organometal.Chem.* 1, 401 (1964)
- 44) vgl. z.B. M.R.Litzow and T.R.Spalding, "Mass.Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds" Elsevier (1973)
- 45) vgl. z.B. B.F.G.Johnson, J.Lewis, J.W.Wilson and D.T.Thompson, *J.Chem.Soc. A*, 1445 (1967)
- 46) G.Fritz und F.Pfannerer, *Z.anorg.allg.Chem.*, 373, 30 (1970)
- 47) J.G.Smith und D.T.Thompson, *J.Chem.Soc. A*, 1694 (1967)
- 48) L.Maier und L.C.D.Grönweghe, *J.Chem.Eng.Data*, 7, 367 (1962)
- 49) D.F.Shriver, "The Manipulation of Air-sensitive Compounds", McGraw Hill, New York, 1969
- 50) L.F.Fieser und M.Fieser, "Reagents for Organic Synthesis" Wiley, ab 1967
- 51) D.Wittenberg und H.Gilman, *J.Org.Chem.* 23, 1063 (1958)
- 52) K.Jones und M.F.Lappert, *J.Chem.Soc.* 1944 (1965)
- 53) B.L.Ross, J.G.Grasselli, W.M.Ritchey und H.D.Kaes, *Inorg.Chem.* 3, 1023 (1962)
- 54) W.Strohmeier und D.von Hobe, *Chem.Ber.*, 94, 2031 (1961)

- 55) M.A.Bennett, L.Pratt und G.Wilkinson, J.Chem.Soc., 2037 (1961)
- 56) E.W.Abel, M.A.Bennett, R.Burton und G.Wilkinson,
J.Chem.Soc., 4559 (1958)
- 57) T.W.Beall und L.W.Houk, Inorg.Chem., 13, 2280 (1974)
- 58) A.Pidcock, J.D.Smith und B.W.Taylor,
J.Chem.Soc. A, 872 (1967)
- 59) W.Strohmeier, Chem.Ber., 94, 2490 (1961)
- 60) W.Strohmeier, A.E.S Mahgoub und D. von Hobe,
Z.phys.Chem., 35, 253 (1962)
- 61) H.Werner und R.Prinz, Chem.Ber., 100, 265 (1967)
- 62) D.Wege und S.P.Wilkinson, Austral.J.Chem. 26, 1751 (1973)
- 63) W.Ehrl und H.Vahrenkamp, private Mitteilung
- 64) A.T.T.Hsieh, W.C.Matchar, H.van der Bergen und B.O.West,
Chem.Ind., 116 (1974)

Lebenslauf

Zuname SZE
Name SIU NING
Geboren am 31. 5. 1945 in Hong Kong

Ausbildung

1950-1956 Shuk Chi School in Ching Lin Terrace, Hong Kong.
1956-1965 St. Paul's College, Hong Kong.
1965-1968 University of Hong Kong, B. Sc. (General).
1968-1970 University of Hong Kong, Department of Chemistry,
 M. Sc. Arbeit unter Leitung von
 Herrn Dr. F. H. Allen.

Dez. 1970- Goethe Institut, Brannenburg/Inn, Oberbayern,
März 1971 Deutschland. Grundstufe .

April 1971- Ludwig-Maximilians Universität, München.

Berufliche Tätigkeit

Juni 1968- Research Assistant Trainee,
Aug. 1968 Department of Research and Climatology,
 The Royal Observatory, Hong Kong.
Sept. 1968 Junior Demonstrator, Department of Chemistry,
-Nov. 1970 University of Hong Kong, Hong Kong.

